

**Zur Frage der Existenz
eines Phosphinoxyds $\text{PH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{PH}_2\text{OH}$
und seiner organischen Derivate**

Günther Müller



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555215_0086

ZUR FRAGE DER EXISTENZ EINES PHOSPHINOXYDS $\text{PH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{PH}_2\text{OH}$
UND SEINER ORGANISCHEN DERIVATE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Günther Müller

aus

Landshut

München 1959



5349/60

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing.Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16. DEZ. 1959

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1958 bis Oktober 1959 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

möchte ich für seine stets großzügig gewährte Unterstützung und Förderung herzlichst danken.

Danken möchte ich weiterhin dem Verband der Chemischen Industrie für die mir zuteil gewordene Förderung.

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung

Geschichtlicher Überblick	1
---------------------------------	---

Überblick und Aufgabenstellung

I. Die Oxydationsstufenreihe des Phosphors	3
II. Das tautomere Gleichgewicht der niederen Phosphor-Sauer- stoffsäuren	4
III. Aufgabenstellung	5
IV. Die elementhomologen Analoga der niederen Phosphor- Sauerstoffsäuren	6
1. Elementhomologe Verbindungen der V. Hauptgruppe des Periodensystems	7
2. Elementhomologe Verbindungen nach dem Grimm' schen Hydridverschiebungssatz	8
V. BH_3 -Addukte III-bindiger Phosphorverbindungen	9
1. Phosphin-borine	9
2. BH_3 -Addukte des Hydroxylamins und seiner Derivate	11

Beschreibung der Ergebnisse

A. Versuche zur Darstellung von Oxyphosphinen $(\text{RO})_n\text{PH}_{3-n}$	13
I. Darstellungsmethode und Ausgangsmaterialien	13
II. Hydrierung von Oxy-phosphorbromiden $(\text{RO})_n\text{PBr}_{3-n}$ mit Lithiumhydrid	14
1. Umsetzung von Phenoxy-phosphor-dibromid $(\text{PhO})\text{PBr}_2$	14
2. Umsetzung von Dioxy-phosphor-monobromiden $(\text{RO})_2\text{PBr}$ mit Lithiumhydrid	15
a) Brenzcatechino-phosphor-bromid	15
b) Diphenoxy-phosphor-bromid	15
III. Hydrierung von Methoxy-phosphor-dichlorid $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ mit Lithiumalanat	16
IV. Hydrierung von Oxy-phosphorbromiden $(\text{RO})_n\text{PBr}_{3-n}$ mit Natriumtrimethoxyboranat	18
1. Diphenoxy-phosphor-bromid	18
2. Phenoxy-phosphor-dibromid	18
3. Phosphor(III)-bromid	19
4. Reaktionsablauf der Umsetzungen zwischen Natriumtrimeth- oxyboranat und Phosphorbromiden	19
V. Zusammenfassung	21

	Seite
B. Darstellung von BH_3 -Addukten der Oxyphosphine $(\text{RO})_n\text{PH}_3-n$	22
I. Darstellungsmöglichkeiten	22
II. Darstellung von Monooxyphosphin-borinen $(\text{RO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	23
1. Monoalkoxyphosphin-borine	23
a) Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	23
α) Darstellung	23
β) Chemische und physikalische Eigenschaften	24
b) Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	25
α) Darstellung	25
β) Chemische und physikalische Eigenschaften	26
2. Phenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	27
a) Darstellung	27
b) Chemische und physikalische Eigenschaften	28
III. Darstellung von Dioxyphosphin-borinen $(\text{RO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	29
1. Dialkoxyphosphin-borine	29
a) Diäthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	29
α) Darstellung	29
β) Chemische und physikalische Eigenschaften	29
b) Glykolphosphin-borin $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	30
α) Darstellung	30
β) Chemische und physikalische Eigenschaften	31
2. Diaryloxyphosphin-borine	32
a) Diphenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	32
α) Darstellung	32
β) Chemische und physikalische Eigenschaften	33
b) Brenzcatechinophosphin-borin $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	34
α) Darstellung	34
β) Chemische Eigenschaften	34
IV. Die Ultrarot-Spektren der Dioxyphosphin-borine $(\text{RO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	35
V. Zusammenfassung	39
C. Pyrolyse der Oxyphosphin-borine $(\text{RO})_n\text{PH}_3-n$	40
I. Literatur	40
II. Pyrolyse der Monoxyphosphin-borine $(\text{RO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	41
1. Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	41
a) Normale Zersetzung	41
b) anormale Zersetzung	44
2. Phenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	44

	Seite
III. Pyrolyse von Diphenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	46
IV. Zusammenfassung	47
<u>D. Freisetzung der Oxyphosphine $(\text{RO})_n\text{PH}_{3-n}$ aus den BH_3-Addukten</u> . .	48
I. Diboran als Lewis-Säure	48
II. Umsetzung der Oxyphosphin-borine $(\text{RO})_n\text{PH}_{3-n} \cdot \text{BH}_3$ mit Tri- methylamin	50
1. Monooxyphosphin-borine	50
a) Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	50
b) Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	51
2. Diäthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	52
III. Zersetzung der Monooxyphosphine $(\text{RO})\text{PH}_2$	52
IV. Umsetzung der Oxyphosphin-borine $(\text{RO})_n\text{P}_{3-n} \cdot \text{BH}_3$ mit Säuren .	53
1. Umsetzung von Diphenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ mit BF_3	53
2. Umsetzung von Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit HJ ..	54
V. Stabilität der Oxyphosphin-borine $(\text{RO})_n\text{PH}_{3-n} \cdot \text{BH}_3$	55
VI. Zusammenfassung	58
<u>E. Versuche zur Darstellung eines Phosphinoxyds OPH_3</u>	58
I. Umsetzung von Phosphor-oxy-halogeniden OPX_3 mit Metallhy- driden	59
1. Reaktion von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Lithiumalanat .	59
2. Reaktion von Phosphor-oxy-bromid OPBr_3 mit Lithiumalanat .	60
3. Reaktion von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Aluminium- wasserstoff	62
II. Zur Frage der Existenz eines BH_3 -Addukts des Phosphin- oxyds OPH_3	63
1. Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Lithium- boranat	63
a) Darstellung des Addukts $\text{PH}_3\text{O} \cdot \text{BH}_3$	63
b) Struktur des Addukts $\text{PH}_3\text{O} \cdot \text{BH}_3$	66
2. Das polymere "Borphosphenoxyd" $(\text{PH}_2\text{-O-BH}_2)_x$	67
a) Chemische Eigenschaften	67
b) Einwirkung von Trimethylamin	68
c) Ultrarot-Spektrum	68
III. Zusammenfassung	69

	Seite
<u>F. Über BF_3- und BH_3-Addukte von Phosphor-oxy-halogeniden OPX_3</u>	70
I. Basenstärke von Phosphor-oxy-Verbindungen OPY_3	70
II. Addukte von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3	71
1. Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit BF_3	71
a) Unter Normaldruck	71
b) Im Bombenrohr	71
2. Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit $(\text{BH}_3)_2$. .	72
III. Darstellung eines BF_3 -Addukts des Phenylphosphor-oxy-dichlorids OPCl_2Ph	73
IV. Zusammenfassung	74
<u>G. Versuche zur direkten Oxydation des Phosphins PH_3 zu Phosphin-oxyd OPH_3</u>	75
I. Sauerstoffaustausch zwischen Aminoxyden und III-bindigen Phosphorverbindungen	75
II. Umsetzung von Phosphin mit Aminoxyden	76
1. Umsetzung von Phosphin mit Trimethylaminoxyd	76
a) Ohne Lösungsmittel	76
b) Wasser als Lösungsmittel	76
2. Umsetzung von Phosphin mit Pyridin-N-oxyd	77
 <u>Beschreibung der Versuche</u>	
A. Experimentelle Hilfsmittel	79
I. Apparative Anordnungen	79
II. Analytische Verfahren	82
III. Ausgangspräparate	84
B. Versuche zur Darstellung von Oxyphosphinen $(\text{RO})_n\text{PH}_{3-n}$	88
Versuch 1: Umsetzung von Phenoxy-phosphor-dibromid $(\text{PhO})\text{PBr}_2$ mit Lithiumhydrid	88
Versuch 2: Umsetzung von Brenzcatechino-phosphor- $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PBr}$ monobromid mit Lithiumhydrid	89
Versuch 3: Umsetzung von Diphenoxy-phosphor-bromid $(\text{PhO})_2\text{PBr}$ mit Lithiumhydrid	90
Versuch 4: Umsetzung von Methoxy-phosphor-dichlorid $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ mit Lithiumalanat	91

	Seite
Versuch 5: vgl. Versuch 4	93
Versuch 6: vgl. Versuch 4	93
Versuch 7: vgl. Versuch 4	94
Versuch 8: vgl. Versuch 4	95
Versuch 9: vgl. Versuch 4	95
Versuch 10: Umsetzung von Diphenoxy-phosphor-bromid $(\text{PhO})_2\text{PBr}$ mit Natriumtrimethoxyboranat	96
Versuch 11: Umsetzung von Phenoxy-phosphor-dibromid $(\text{PhO})\text{PBr}_2$ mit Natriumtrimethoxyboranat	98
Versuch 12: Umsetzung von Phosphor-tribromid PBr_3 mit Natrium- trimethoxyboranat	100
<u>C. Darstellung von BH_3-Addukten der Oxyphosphine $(\text{RO})_n\text{PH}_{3-n}$</u>	<u>101</u>
Versuch 13: Umsetzung von Methoxy-phosphor-dichlorid $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ mit Lithiumboranat	101
Versuch 14: Präparative Darstellung von Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	102
Versuch 15: Zersetzung von Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit abs. Methanol	103
Versuch 16: Umsetzung von Äthoxy-phosphor-dichlorid $(\text{EtO})\text{PCl}_2$ mit Lithiumboranat	103
Versuch 17: Präparative Darstellung von Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	104
Versuch 18: Umsetzung von Phenoxy-phosphor-dichlorid $(\text{PhO})\text{PCl}_2$ mit Lithiumboranat	105
Versuch 19: Zersetzung von Phenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit abs. Methanol	106
Versuch 20: Umsetzung von Diphenoxy-phosphor-chlorid $(\text{PhO})_2\text{PCl}$ mit Lithiumboranat	107
Versuch 21: Präparative Darstellung von Diäthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	108
Versuch 22: Zersetzung von Diäthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ mit abs. Methanol	109
Versuch 23: Umsetzung von Glykol-phosphor-chlorid $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit Lithiumboranat	110
Versuch 24: Zersetzung von Glykolphosphin-borin $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ mit abs. Methanol	111
Versuch 25: Umsetzung von Diphenoxy-phosphor-chlorid $(\text{PhO})_2\text{PCl}$ mit Lithiumboranat	112

Versuch 26: Zersetzung von Diphenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ mit abs. Methanol	113
Versuch 27: Umsetzung von Brenzcatechino-phosphor-chlorid $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PCl}$ mit Lithiumboranat	114
Versuch 28: Zersetzung von Brenzcatechinophosphin-borin $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ mit methanolischer HCl	115
<u>D. Pyrolyse der Oxyphosphin-borine $(\text{RO})_n\text{PH}_3-n \cdot \text{BH}_3$</u>	115
Versuch 29: Pyrolyse von Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$. . .	115
Versuch 30: vgl. Versuch 29	117
Versuch 31: vgl. Versuch 29	118
Versuch 32: vgl. Versuch 29	119
Versuch 33: Polymeres Methoxy-borophosphen $[(\text{MeO})\text{PH} \cdot \text{BH}_2]_x$	120
Versuch 34: Pyrolyse von Phenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$. . .	121
Versuch 35: vgl. Versuch 34	122
Versuch 36: Pyrolyse von Diphenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$. . .	123
Versuch 37: vgl. Versuch 36	124
<u>E. Freisetzung der Oxyphosphine $(\text{RO})_n\text{PH}_3-n$ aus ihren BH_3-Addukten . .</u>	124
Versuch 38: Umsetzung von Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit Trimethylamin	124
Versuch 39: Umsetzung von Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit Trimethylamin	126
Versuch 40: Umsetzung von Diäthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ mit Trimethylamin	128
Versuch 41: Umsetzung von Diphenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ mit Bortrifluorid	129
Versuch 42: Umsetzung von Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit wasserfreiem Jodwasserstoff	129
<u>F. Versuche zur Darstellung eines Phosphinoxyds OPH_3</u>	130
Versuch 43: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid (OPCl_2) mit Lithiumalanat	130
Versuch 44: vgl. Versuch 43	131
Versuch 45: vgl. Versuch 43	132
Versuch 46: vgl. Versuch 43	132
Versuch 47: Umsetzung von Phosphor-oxy-bromid OPBr_2 mit Lithiumalanat	133

	Seite
Versuch 48: vgl. Versuch 47	134
Versuch 49: vgl. Versuch 47	134
Versuch 50: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Aluminiumwasserstoff	134
Versuch 51: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Lithiumboranat	136
Versuch 52: vgl. Versuch 51	138
Versuch 53: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Lithiumboranat im Unterschuss	139
Versuch 54: vgl. Versuch 53	140
Versuch 55: vgl. Versuch 53	141
Versuch 56: vgl. Versuch 53	141
Versuch 57: Umsetzung von Trimethylamin mit dem polymeren Borphosphenoxyd $(\text{H}_2\text{P}-\text{O}-\text{BH}_2)_x$	142
<u>G. Über BF_3- und BH_3-Addukte von Phosphor-oxy-halogeniden OPX_3 ..</u>	142
Versuch 58: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Bortrifluorid unter Normaldruck	142
Versuch 59: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Bortrifluorid im Bombenrohr	143
Versuch 60: Messung des BF_3 -Zersetzungsdrucks von $\text{BF}_3 \cdot \text{OPCl}_3$ Phosphor-oxy-chlorid-Addukts	144
Versuch 61: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Diboran	145
Versuch 62: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Diboran bei -70°C	146
Versuch 63: Umsetzung von Phenyl-phosphor-oxy-dichlorid OPCl_2Ph mit Bortrifluorid	146
Versuch 64: Messung des BF_3 -Zersetzungsdrucks von $\text{BF}_3 \cdot \text{OPCl}_2\text{Ph}$..	147
<u>H. Versuche zur direkten Oxydation von Phosphin PH_3 zu Phosphinoxyd OPH_3</u>	148
Versuch 65: Umsetzung von Trimethylaminoxid mit Phosphin	148
Versuch 66: Umsetzung von Trimethylaminoxid mit Phosphin in Gegenwart von Wasser	149
Versuch 67: Umsetzung von Phosphin mit Pyridin-N-oxyd	149
<u>Zusammenfassung</u>	151
<u>Literaturverzeichnis</u>	160

Einleitung

Geschichtlicher Rückblick

Die weite Ausdehnung des heute überschaubaren Gebiets der Phosphorchemie und die Unzahl der dargestellten Verbindungen bedingen, dass in diesem Rückblick neben den ersten Anfängen speziell nur diejenigen Verbindungen Erwähnung finden sollen, in denen der Phosphor in einer niedrigen Oxydationsstufe vorliegt.

Die ersten Berichte über die Phosphorchemie gehen zurück bis in die Zeit der Alchemisten. In dieser Periode waren nicht nur das Element Phosphor - entdeckt 1669 durch Hennig Brandt - , sondern auch eine Reihe von Metallphosphiden Me_xP_y und das Phosphorpentoxyd P_2O_5 bekannt.

Um 1800 fanden dann bereits die ersten planmässigen Untersuchungen zur Darstellung definierter Phosphorverbindungen statt, mit der Gewinnung einiger Phosphorhalogenide PX_3 durch J. L. GAY-LUSSAC und L. J. THENARD sowie durch H. DAVY (1). Etwas früher waren schon ein flüchtiger Phosphorwasserstoff PH_3 von P. GENGEMBRE und von R. KIRWAN (2) und das Phosphortrioxyd P_2O_3 durch B. G. le SAGE (3) beschrieben worden. Somit stammen die ersten wissenschaftlichen Literaturdokumente der Phosphorchemie aus jener Zeit.

Bis zum Anbruch des 20. Jahrhunderts konnten grösstenteils alle bis heute bekannt gewordenen anorganischen Phosphorverbindungen entdeckt werden.

Ab Mitte des 19. Jahrhunderts wandte sich das Interesse hauptsächlich der Organo-Phosphorchemie zu. Diese Verbindungsklasse stellt heute den grössten Teil der Veröffentlichungen auf dem Phosphorgebiet ⁴⁾.

Wie oben bereits gesagt, soll im folgenden das Augenmerk nur auf jene Verbindungen gerichtet werden, in denen das Zentralatom Phosphor eine geringere Oxydationsstufe als in der Phosphorigen Säure aufweist, und zwar speziell auf diejenigen, in denen eine direkte Phosphor-Wasserstoff-Bindung vorliegt und die nur ein Atom Phosphor im Molekül enthalten.

Die älteste Entdeckung ist - wie schon erwähnt - die des Phosphins PH_3 (2). P. THENARD (4) konnte in Mitte des 19. Jahrhunderts einen weiteren flüchtigen Phosphorwasserstoff, das Diphosphin P_2H_4 , auffinden und charakterisieren. Aus der gleichen Zeit stammen als Anfänge der Organo-Phosphorchemie eine Reihe durch organische Radikale substituierte Phosphine, die bei G. M. KOSOLAPOFF (5) gesammelt beschrieben sind. Daneben treten in der Literatur des vergangenen

⁴⁾ Eine zusammenfassende Darstellung der organischen Phosphorderivate findet sich bei

G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley and Sons, New York 1950.

Jahrhunderts einige feste Phosphorwasserstoff (P_nH)_x auf, die sich teilweise nicht reproduzieren liessen, teilweise durch die späteren Untersuchungen von A. STOCK und Mitarbeitern (6) und von R. SCHENK (7) als feste, gelbe Phosphorwasserstoffe mit der Summenformel $P_{12}H_6$ bzw. P_9H_4 in die Literatur eingegangen sind.

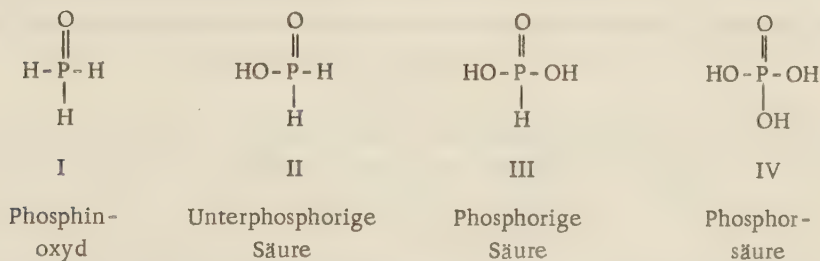
Im Jahre 1816 fand DULONG (8) die Hypophosphorige Säure H_3PO_2 , die niedrigste Sauerstoffsäure des Phosphors, bei der Behandlung von weissem Phosphor mit Barytlauge. Ihre wahre Konstitution konnte aber erst H. ROSE (9) ermitteln. Während eine Anzahl von anorganischen Salzen dieser Säure bekannt sind, gelang es bis heute nicht, ihre Ester $H_2PO(OR)$ darzustellen. Mit der Synthese der Phosphinigen Säure $RHPO(OH)$ (R = organischer Rest) durch A. HOFMANN (10), W. KÖHLER und A. MICHAELIS (11) (12) wurde ein weiterer Fortschritt erzielt. In der Literatur finden sich auch Hinweise auf ihre der einbasischen Funktion entsprechenden Ester $RHPO(OR)$.

Erst in jüngerer Zeit gelang ein weiteres Eindringen in die Chemie der Phosphorverbindungen niederer Oxydationsstufe mit der Darstellung von Dialkyl- bzw. Diarylphosphinoxyden R_2HPO durch R. H. WILLIAM und L. A. HAMILTON (13) sowie durch B. B. HOUNT und B. C. SAUNDERS (14).

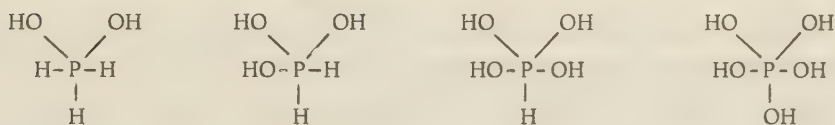
Überblick und Aufgabenstellung

I. Die Oxydationsstufenreihe des Phosphors

Die Sauerstoffsäuren H_3PO_n des Phosphors mit nur einem Phosphoratom im Molekül lassen sich in einer Reihe anordnen, deren Glieder sich um jeweils zwei Einheiten in der Oxydationsstufe des Zentralatoms Phosphor unterscheiden. Als Anfangsglied muss zwangsläufig das hypothetische Phosphinoyd I angefügt werden, obwohl es im eigentlichen Sinn keine Sauerstoff-Säure des Phosphors darstellt.

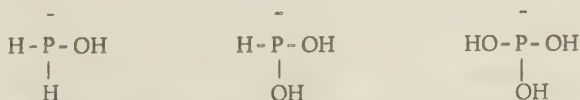


Die theoretisch denkbaren Orthoformen obiger Verbindungen:



sind nicht stabil. Um fünf Liganden zu binden, muss der Phosphor eine sp^3d^2 -Konfiguration annehmen, deren Energieniveau höher liegt als das der sp^3 -Konfiguration der Verbindungen I mit IV. Dementsprechend ist auch der einzige bekannte Vertreter dieser Reihe, der Ester $P(OC_6H_5)_5$ (15), nicht als pentavalenter Ester, sondern als ionogene Verbindung im Sinne $[P(OC_6H_5)_4]^+[OC_6H_5]^-$ aufzufassen.

Ohne die gemachten Voraussetzungen zu verletzen, lassen sich zu den Verbindungen der ersten Reihe (I mit III) tautomere Strukturen mit III-bindigem Phosphor finden, die auf einer Wanderung des direkt an das Phosphoratom gebundenen Wasserstoffs an die freie 'Oxo'-Gruppe beruhen:

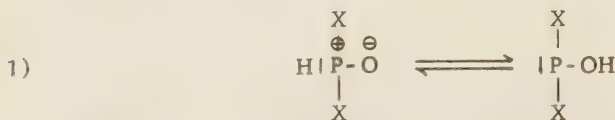


Die Phosphorsäure IV besitzt keine Möglichkeit zu einer solchen Umlagerung, da das zentrale Phosphoratom bereits von vier Sauerstoffatomen umgeben ist.

Eine Änderung der Oxydationsstufe tritt bei dieser Umlagerung (Tautomerie) naturgemäss nicht ein.

II. Das tautomere Gleichgewicht der niederen Phosphor-Sauerstoffsäuren

Aus dem Vergleich der beiden tautomeren Reihen im letzten Abschnitt erhebt sich die Frage, inwieweit die einzelnen tautomeren Formen stabil sind, d.h. auf welcher Seite ganz allgemein das tautomere Gleichgewicht



liegt (die Substituenten X stellen Wasserstoffatome, organische Radikale, OH-Gruppen oder OR-Gruppen dar, womit auch die entsprechenden Derivate erfasst sind).

Nach der Formulierung B. A. ARBUZOVs ist eine OH-Gruppe an einem III-bindigem Phosphoratom nicht existenzfähig. Es muss eine Umlagerung unter Protonenwanderung an das freie Elektronenpaar der III-bindigen Form eintreten, womit eine angenähert tetraedrische Struktur erreicht wird. Diese ist am Phosphoratom am meisten bevorzugt, da dem Tetraeder die energetisch besonders günstige sp^3 -Konfiguration zu Grunde liegt. Allerdings ist mit dieser Konfiguration wegen der fünf AussenElektronen des Phosphors die Ausbildung einer positiven Ladung am Zentralatom verknüpft, was z.B. nach 1) durch die Addition des Protons⁴⁾ der OH-Gruppe erreicht wird. Das treibende Element der tautomeren Umlagerung ist also der energetische Unterschied zwischen der p^3 - und sp^3 -Konfiguration.

Den experimentellen Beweis für die gemachten theoretischen Voraussagen liefern physikalisch-chemische Messungen, welche an den entsprechenden Sauerstoffsäuren des Phosphors ausgeführt wurden.

Aus den pH-Titrationskurven der Unterphosphorigen und der Phosphorigen Säure lässt sich die Anzahl der Säurefunktionen ableiten. Die Auswertung der

⁴⁾ Es muss nicht unbedingt eine intramolekulare 'Salz'-bildung wie bei 1) erfolgen, sondern es kann sich auch ein intermolekulares Phosphoniumsalz oder das Addukt einer Lewisäure bilden.

aufgenommenen Kurven führt zu der Tatsache, dass die Unterphosphorige Säure (H_3PO_2) einbasig und die Phosphorige (H_3PO_3) Säure zweibasig ist. Dem hypothetischen Phosphinoxyd (H_3PO) kommt demnach überhaupt keine Säurefunktion mehr zu, es müsste neutral reagieren. Eine Erklärung dafür ist nur auf Grund der Strukturen I mit III aus Abschnitt I möglich.

Die Messung der Kinetik der Deuteriumaustausch-Reaktion zwischen Unterphosphoriger Säure (H_3PO_2) und schwerem Wasser (D_2O) (16) zeigt einen äusserst langsamen Austausch der direkt an den Phosphor gebundenen Wasserstoffatome. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist die Umlagerung in die III-bindige, tautomere Form $\text{HP}(\text{OH})_2$.

Aus der Untersuchung der Kinetik und des Mechanismus' der Oxydation der Unterphosphorigen Säure (H_3PO_2) durch Halogene zur Phosphorigen Säure (H_3PO_3) (17) (18) lässt sich letzten Endes die Gleichgewichtskonstante beider tautomerer Formen ermitteln. Auch hier ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die Umlagerung in die III-bindige Form $\text{HP}(\text{OH})_2$, da nur diese durch die Halogene oxydiert werden kann.

Für die Gleichgewichtskonstante der tautomeren Umlagerung ergibt sich daraus:

$$2) \quad \frac{(\text{H}_3\text{PO}_2)_{\text{II}}}{(\text{H}_3\text{PO}_2)_{\text{I}}} = 10^{-12}$$

Wobei unter der Form II die III-bindige mit zwei freien OH-Gruppen verstanden werden soll.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das tautomere Gleichgewicht 1) ganz auf der linken Seite liegt und die entsprechende III-bindige Form nur in verschwindend kleinem Bruchteil vorhanden ist. Diese kann also nur dann gefasst werden, wenn die Umlagerung blockiert wird, was z.B. durch Veresterung der freien OH-Gruppen erreicht werden kann.

III. Aufgabenstellung

Eine Durchsicht der Literatur zeigt, dass das Gebiet des Phosphinoxyds H_3PO und der Unterphosphorigen Säure $\text{H}_2(\text{OH})\text{PO}$ sowie ihrer Derivate bis heute nur sehr spärlich untersucht worden ist. In der Literatur finden sich keinerlei Hinweise auf Versuche zur Darstellung des Phosphinoxyds (PH_3O), des Anfangsgliedes der grundlegenden Oxydationsstufenreihe des Phosphors.

In der nachfolgenden Zusammenstellung der niederen Sauerstoffsäuren des Phosphors mit nur einem Phosphoratom im Molekül, in die auch die entsprechen-

den Strukturen mit III-bindigem Phosphor in Form der RO-Verbindungen aufgenommen wurden (R = organischer Rest), fehlen bis heute die in dem schraffierten Teil aufgeführten Verbindungen:

H_3PO	H_3PO_2	H_3PO_3
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H}-\text{P}-\text{OR} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RO}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \end{array} \end{array}$

Abb. 1

In vorliegender Arbeit sollte versucht werden, die bezeichneten Substanzen darzustellen und ihre Beständigkeit zu untersuchen. Weiterhin war zu erwarten, dass die RO-Verbindungen wegen der Vierer-Koordinationstendenz des III-bindigen Phosphors mit Lewis-Säuren leicht Addukte an das freie Elektronenpaar geben. Als geeigneter und interessanter Reaktionspartner erschien uns das Borin BH_3 , welches mit Derivaten der Elemente der V. Gruppe des Periodensystems eine grosse Anzahl in der Literatur beschriebener Additionsprodukte bildet, worauf später noch näher eingegangen werden soll. In diesem Falle waren die Addukte



zu erwarten. Diese Umsetzung war dann auch noch auf das Phosphinnoxid selbst zu übertragen, wo eine Verbindung $\text{H}_3\text{PO} \cdot \text{BH}_3$ zu erwarten war.

IV. Die elementhomologen Analoga der niederen Phosphor-Sauerstoffsäuren

	N	
Si	P	S
	As	

Abb. 2

Ein Überblick der elementhomologen Verbindungen benachbarter Elemente lässt sich nach zwei Gesichtspunkten gewinnen, einerseits innerhalb der V. Hauptgruppe des Periodensystems, andererseits unter Anwendung des GRIMMschen Hydridverschiebungssatzes auf die durch RO-Gruppen substituierten Wasserstoffverbindungen der Nebengruppen Silicium und Schwefel.

1. Elementhomologe Verbindungen der V. Haupt-Gruppe des Periodensystems

Die unmittelbaren Nachbarn des Phosphors in der V. Gruppe sind das leichtere Element Stickstoff und das schwerere Element Arsen. Von beiden lassen sich Verbindungen konstruieren, welche den im schraffierten Teil der Abbildung 1 (Kap. III, S. 6) aufgeführten, unbekannten Derivaten des Phosphors entsprechen. Folgende Aufstellung soll den Überblick darüber erleichtern.

	I		II	III
El	H_2ElOH a	ElH_3O b	H_2ElOR	HEl(OR)_2
N			H_2NOR	HN(OR)_2
P			H_2POR	HP(OR)_2
As			H_2AsOR	HAs(OR)_2

Abb. 3

El = Element N, P, As

Während in den Gruppen II und III obiger Abbildung eine Zuordnung zur III-bindigen Form wegen der Veresterung der freien OH-Gruppen ohne Einschränkungen richtig ist, besteht unter I die Möglichkeit der Tautomerie zwischen der III- und IV-bindigen Form. Der einzige bekannte Vertreter dieser Gruppe, das Hydroxylamin NH_2OH , lässt sich einer der beiden Formen a, b nicht zuordnen, da ein 'prototropes' Gleichgewicht (19) (20) angenommen werden muss. Nach den Ausführungen von Kap. II, S. 4 sollte das Phosphinoxid PH_3O allein der IV-bindigen Form entsprechen. Über das ebenfalls noch unbekannte Arsinoxid AsH_3O lassen sich Voraussagen nur in Analogie zum Phosphinoxid machen. Wahrscheinlich wird auch hier wegen der zunehmenden Koordinationstendenz die IV-bindige Form anzunehmen sein.

In der Gruppe II sind nur die O-Alkyl (bzw. Aryl)hydroxylamine bekannt, welche gegenüber der Gruppe I nur Derivate der Hydroxylamin-Form H_2NOH darstellen. Beim Phosphor und Arsen hingegen tritt in Gruppe II eine vollkommen neue Verbindungsklasse auf, da gegenüber der Phosphinoxid- bzw. Arsinoxid-Form die III-bindige Form vorliegt. Über beide Verbindungsklassen ist allerdings noch nichts bekannt.

In der Gruppe III findet sich beim Stickstoff eine Verbindung, die den Diester des Dioxy-ammoniaks darstellt. Das zu Grunde liegende Dioxy-ammoniak, welches als das Hydrat bzw. die Orthoform der Nitroxylsäure HNO aufzufassen ist, wird als Zwischenstufe des Zerfalls von Hydroxylamin in Lösung angenommen (21). Es gelang bisher weder das Dioxy-ammoniak noch den zugehörigen Di-Ester zu isolieren. Beim Phosphor und Arsen liegen bisher noch keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz der entsprechenden Di-Ester der Unterphosphorigen bzw. Unterarsenigen Säure vor.

Die sicher isolierten Verbindungen, welche dem schraffierten Teil obiger Aufstellung zu entnehmen sind, beschränken sich somit auf das Hydroxylamin und seine O-Alkyl(bzw. Aryl)-Derivate.

2. Elementhomologe Verbindungen nach dem GRIMMschen Hydridverschiebungssatz

Wird einem Element schrittweise Wasserstoff zugeordnet, so kann das chemische Verhalten dieser Element-Wasserstoff-Grundkörper nach dem GRIMMschen Hydridverschiebungssatz den Grundkörper der im Periodensystem weiter rechts stehenden Elemente verglichen werden. Die Anwendung dieses Prinzips auf die Elemente Silicium, Phosphor, Schwefel der zweiten Periode des Periodensystems führt zu einer Reihe von Element-Wasserstoff-Grundkörpern, deren gegenseitige Beziehungen folgendes Schema wiedergibt.

Si	P	S	Cl
	SiH	PH	SH
		SiH ₂	PH ₂
			SiH ₃

Abb. 4

-PH-	-PH ₂ -
-S-	-SH
-SiH ₂ -	-SiH ₃

Abb. 5

Die Element-Wasserstoff-Grundkörper EH_n weisen jeweils so viele Restvalenzen auf, wie sie dem in Abb. 4 darüberstehenden Gruppenelement des Periodensystems entsprechen. Nach Abb. 5 entsprechen somit den Grundkörpern -PH- und -PH₂, welche in vorliegender Arbeit von Interesse sind, die Komplexe S, SiH₂ bzw. SH, SiH₃ der Nachbarelemente Schwefel und Silicium.

Die Absättigung der Restvalenzen der in Abb. 5 aufgeführten Körper mit RO-Gruppen ergibt die zu den Phosphorderivaten der Aufgabenstellung, H_2POR und $HP(OR)_2$, homologen Verbindungen der waagrechten Nachbarn des Phosphors im Periodensystem.

I	$(RO)_2SiH_2$	$(RO)_2PH$	$RO-S-OR$
II	$RO-SiH_3$	$RO-PH_2$	$RO-SH$

Abb. 6

Von diesen sechs theoretisch möglichen Verbindungen ist bis heute mit Sicherheit nur eine, nämlich der Di-Ester der Sulfoxylsäure (22) bekannt. Die Existenz der Siliciumderivate ist nach der Literatur wegen ihrer grossen Neigung zur Disproportionierung nicht bewiesen. Die Stabilität der Verbindungen scheint von links nach rechts zuzunehmen, woraus sich wenigstens für das gesuchte Phosphorderivat $HP(OR)_2$ eine gewisse Existenzfähigkeit ableiten lässt.

V. BH_3 -Addukte III-bindiger Phosphorverbindungen

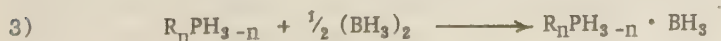
Die Aufgabenstellung sah weiterhin die Möglichkeit einer Säure-Basen-Reaktion der Körper $ROPH_2$ und $(RO)_2PH$ mit einer Lewis-Säure vor, zum Nachweis der Reaktionsfähigkeit des freien Elektronenpaares am III-bindigen Phosphor, wobei als Lewis-Säure BH_3 erwogen wurde. Es ist demnach an dieser Stelle von Interesse, einen Blick auf bereits dargestellte BH_3 -Addukte III-bindiger Phosphorverbindungen zu werfen, um auf dieser Grundlage die Existenzmöglichkeit der erwogenen Addukte zu diskutieren.

1. Phosphin-borine

Substituierte Phosphine, in denen noch eine Phosphor-Wasserstoff-Bindung enthalten ist, sind bisher nur als organische Derivate bekannt. Vor allem die Methylverbindungen dieser Klasse, $(CH_3)_nPH_{3-n}$, wurden bisher intensiv behandelt.

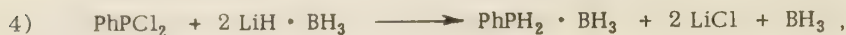
Der direkte Umsatz von Diboran mit dem entsprechenden Phosphin bei tiefer Temperatur oder im Bombenrohr bei hohem Diborandruck führt zu den gewünschten BH_3 -Addukten.

A. B. BURG und R. I. WAGNER (24) gelang es auf diesem Wege, nach folgender Gleichung



die drei möglichen Methylphosphin-borine $(\text{CH}_3)_2\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ darzustellen. Alle drei stellen sehr stabile Verbindungen dar, welche sich bei höherer Temperatur eher unter Wasserstoffabspaltung in Form einer inner-molekularen Redox-Reaktion ('elektronegativer' Hydridwasserstoff + 'elektropositiver' Phosphinwasserstoff = neutraler molekularer Wasserstoff) als unter Dissoziation in die beiden Komponenten Phosphin und Diboran zersetzen.

Auf einem anderen Wege, nämlich durch die Umsetzung von Phenylphosphordichlorid mit Lithiumboranat nach



kamen E. WIBERG und H. NÖTH (25) zu dem BH_3 -Addukt des Anilin-homologen Phenylphosphins PhPH_2 , welches sich ebenfalls als stabile, im HV sublimierbare Verbindung erwies.

Das Phosphin PH_3 selbst gibt ebenfalls noch ein BH_3 -Addukt, welches von E. GAMBLE und T. GILMONT (26) dargestellt und identifiziert wurde. Seine grosse Instabilität zeigt sich an dem schon bei tiefer Temperatur beträchtlichem Zer-setzungsdruck in die beiden Komponenten. Gegenüber dem stabilen Ammoniak-derivat $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ (27) steht diese Erscheinung im Einklang mit der Abnahme der Basizität zum Phosphor hin. Die starke Abnahme der Basizität der Wasserstoffverbindungen der V. Gruppe vom Stickstoff zum Wismut hin ist weiterhin die Ursache für die Nichtexistenz des Arsin-borins $\text{AsH}_3 \cdot \text{BH}_3$ und Stibin-borins $\text{SbH}_3 \cdot \text{BH}_3$. BH_3 -Addukte Methyl-substituierter Derivate des Arsen- und Antimonwasserstoffs konnten von F. G. A. STONE und A. B. BURG (28) sowie A. B. BURG und L. R. GRANT (29) nachgewiesen werden. Während beim Arsen die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{As} \cdot \text{BH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsH} \cdot \text{BH}_3$ stabil und nur das $(\text{CH}_3)\text{AsH}_2 \cdot \text{BH}_3$ instabil sind, erwies sich beim Antimon schon das Derivat des Trimethylstibins $(\text{CH}_3)_3\text{Sb} \cdot \text{BH}_3$ als instabil, selbst bei tiefen Temperaturen.

Ein interessanter, neuer Einblick ergibt sich bei der Betrachtung solcher III-bin-diger Phosphorverbindungen, welche elektronegative Substituenten am Phosphor gebunden enthalten. Nachdem das Phosphinborin $\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_3$ instabil ist, sollte der durch den induktiven Effekt elektronegativer Substituenten erfolgende Elektronen-abzug vom Phosphoratom eine weitere Verminderung der Basizität gegenüber der Lewis-Säure BH_3 bewirken.

Phosphine mit elektronegativen Substituenten sind nur wenige bekannt. Neben den Phosphor(III)-halogeniden kommen nur noch die von H. J. EMELEUS und R. N. HASZELDINE (30), sowie von A. B. BURG (31) entdeckten Trifluormethyl-phosphine mit der stark elektronegativen Trifluormethylgruppe in Betracht. Bei den Halogeni-den ist ausserdem die Einschränkung zu machen, dass nur das Phosphor(III)-fluorid

PF_3 als Reaktionspartner zur Bildung eines BH_3 -Addukts in Frage kommt, da die anderen Halogenide mit Borwasserstoff unter Abspaltung von Halogenwasserstoff reagieren.

Im Gegensatz zu obigen Voraussagen gelang es R. W. PARRY und T. C. BISSOT (32), das Phosphortrifluorid-borin $\text{PF}_3 \cdot \text{BH}_3$ darzustellen. Sein grosser Zersetzungsdruck in die Komponenten und seine spontane Entflammbarkeit an der Luft weisen wie beim $\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_3$ auf eine sehr geringe Festigkeit der Phosphor-Bor σ -Bindung hin.

Dieselben Erscheinungen treten bei den von A. B. BURG und G. BRENCAL (33) bearbeiteten Trifluormethylphosphin-borinen auf.

Wie die oben erwähnten Beispiele zeigen, kann bei Phosphinen mit elektro-negativen Substituenten ebenfalls noch eine, wenn auch schwache, so doch nachweisbare Reaktion mit einer Lewis-Säure wie BH_3 unter Bildung eines Addukts eintreten. Betrachtet man die RO-Gruppe als elektronegativen Substituenten, so ist trotzdem damit nicht ausgeschlossen, dass auch in den Verbindungen $(\text{RO})\text{PH}_2$ und $(\text{RO})_2\text{PH}$ noch eine Tendenz zur Bildung eines BH_3 -Addukts vorhanden ist.

2. BH_3 -Addukte des Hydroxylamins und seiner Derivate

Bei der Betrachtung der elementhomologen Verbindungen der Körper $(\text{RO})\text{PH}_2$ und $(\text{RO})_2\text{PH}$ in der V. Gruppe des Periodensystems (Kap. IV, Abs. 1) wurde darauf hingewiesen, dass davon allein das Hydroxylamin und seine organischen Derivate bis heute bekannt sind. Bei diesen Verbindungen besteht wegen des freien Elektronenpaars die Möglichkeit der Reaktion mit einer Lewis-Säure. Die Frage, in welcher Weise das Hydroxylamin und das hier vor allem wegen seiner Analogie zum $(\text{RO})\text{PH}_2$ interessierende O-Methylhydroxylamin $(\text{RO})\text{NH}_2$ mit Diboran reagieren, ist in jüngster Zeit bearbeitet worden.

Nach M. MARTIN (34) bildet sich aus Diboran und Trimethylhydroxylamin das entsprechende Addukt Trimethylhydroxylamin-borin $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{BH}_3$ als definierte, temperaturstabile Verbindung. T. C. BISSOT, D. H. CAMPBELL und R. W. PARRY (35) beschreiben ebenfalls die Addukte aus BH_3 und den drei möglichen O-Methylhydroxylaminen $(\text{CH}_3\text{O})\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3\text{O})\text{NH}(\text{CH}_3)$ und $(\text{CH}_3\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ als bei Zimmertemperatur stabile Körper, welche sich in stöchiometrischer Reaktion bilden. Diese Addukte gehen wie die vorher beschriebenen Phosphin-borine (s. S. 9 f.) unter Abspaltung von Wasserstoff in polymere Produkte über. Eine Aufspaltung der Stickstoff-Bor σ -Bindung unter Abgabe von Diboran findet nicht statt.

Eine kompliziertere Reaktion tritt beim Hydroxylamin und seinen N-Methyl-Derivaten ein, welche noch eine freie OH-Gruppe besitzen. Versuche von M. MARTIN (34) mit N, N-Diäthylhydroxyamin sowie von D. H. CAMPBELL, T. C. BISSOT

und R. W. PARRY (36) mit freiem Hydroxylamin und seinen zwei N-Methylderivaten ergaben wohl bei tiefen Temperaturen Addukte, die sich aber dann unter Wasserstoffabspaltung zersetzten. Diese Wasserstoffabspaltung ist aber nicht etwa auf eine Instabilität des Addukts, sondern auf die Reaktion von BH_3 mit der freien OH-Gruppe zurückzuführen, wobei sich aus dem 'elektropositiven' Wasserstoff der OH-Gruppe und dem 'elektronegativen' Wasserstoff des BH_3 -Moleküls Wasserstoff entwickelt. Die Folge ist die Bildung polymerer Produkte der Grundstruktur $(-\text{B}-\text{O}-\text{N})_x$.

Beim Vergleich der Stabilität der Borazane, der Addukte des Ammoniaks und seiner organischen Derivate mit BH_3 , mit den entsprechenden isolierten Addukten der O-Methylhydroxylamine lässt sich kein Unterschied feststellen. Dies bezieht sich sowohl auf die Luftstabilität wie auf die Beständigkeit gegen hydrolysierende Agentien. Der Einfluss der RO-Gruppe als elektronegative Gruppe wirkt sich demnach hier noch nicht in Form einer Verminderung der Basizität aus.

Beschreibung der Ergebnisse

A. Versuche zur Darstellung von Oxyphosphinen $(RO)_nPH_{3-n}$

I. Darstellungsmethode und Ausgangsmaterialien

Einen neuen Weg zur Bildung von Phosphor-Wasserstoff-Bindungen und damit zur Darstellung von Phosphinen stellt die Hydrierung geeigneter Phosphorverbindungen mit Metallhydriden und -doppelhydriden dar. Diese Methode ist nach der Literatur bisher grösstenteils auf entsprechende Phosphorhalogenide angewandt worden. So liess sich Phenylphosphordichlorid $PhPCl_2$ [†] mit Lithiumalanat $LiAlH_4$ zum Phenylphosphin $PhPH_2$ reduzieren (38) (39) (40), ebenso Diphenylphosphorchlorid Ph_2PCl zum Diphenylphosphin Ph_2PH (38). Eine weitere Anwendung fand diese Methode beim Phosphor(III)-chlorid PCl_3 (41) und beim Phosphor(V)-chlorid PCl_5 (42). Im Rahmen einer vorhergehenden Arbeit^{††} wurde von uns eine systematische Untersuchung der Reaktionen von Phosphorhalogeniden mit verschiedenen Hydriden unternommen, wobei auch die Reaktionsfähigkeit von Lithiumhydrid gegenüber Phosphorbromiden geprüft wurde. Daneben konnten noch eine Reihe weiterer Verbindungen, $OP(OR)_3$ (43), $PhPOCl_2$ (44), R_3PO (45), mit Lithiumalanat zu den entsprechenden Phosphinen reduziert werden. Dazu ist noch zu bemerken, dass solche Reduktionen bisher mit keinem der geläufigen Reduktionsmittel wie $Zn + NaOH$, $Sn_{amal.} + HCl$, Na_2SO_2 usw. gelungen sind.

Damit zeichnet sich auch der günstigste Weg zur Darstellung von Oxyphosphine $(RO)_nPH_{3-n}$ ab, nämlich die Reduktion geeigneter Phosphorhalogenide $(RO)_nPX_{3-n}$ mit Metallhydriden. Neben dem in der Literatur angewandten Lithiumalanat stehen eine Reihe weiterer einfacher und komplexer Hydride zur Verfügung, da zu erwarten ist, dass ein Erfolg von der geeigneten Reduktionskraft des Hydrids abhängt. Folgende Zusammenstellung zeigt die Reihe der von uns ausgewählten Hydride:



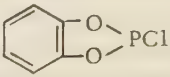
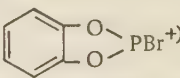
deren Reaktionsfähigkeit von links nach rechts abnimmt.

Die eine oder zwei RO-Gruppen im Molekül enthaltenden Phosphorhalogenide $(RO)_nPX_{3-n}$ sind in der Literatur als 'Phosphorigsäure-ester-chloride' oder -bromide zahlreich beschrieben. Während die Chloride sowohl mit aliphatischen wie mit aromatischen Resten R dargestellt sind, existieren von den 'Phosphorigsäure-ester-bromiden' nur die mit aromatischen Resten R. Eine Reihe der für unsere

[†]) Die Abkürzung Ph bezeichnet hier und im folgenden eine Phenylgruppe C_6H_5- .

^{††}) G. MÜLLER-SCHIEDMAYER, Diplomarbeit, München 1958.

Versuche verwendeten Chloride und Bromide sind in folgender Aufstellung zusammengefasst.

CH_3OPCl_2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPCl}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCl}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{PCl}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OPCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PCl}$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OPBr}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PBr}$	

II. Hydrierung von Oxyphosphorbromiden $(\text{RO})_n\text{PBr}_{3-n}$ mit Lithiumhydrid

In Anlehnung an die früher (50) beobachtete hohe Reaktionsfähigkeit der Phosphor-Brom-Bindung, z.B. des Phosphor(III)-bromids, gegenüber Lithiumhydrid bei Temperaturen von -50° bis -30°C wurde als einfachste Darstellungsmethode der Aryloxy-phosphine die Hydrierung der Phosphor-Brom-Bindung der Aryloxy-phosphorbromide mit Lithiumhydrid in Betracht gezogen. Die Versuche mussten sich auf die Arylverbindungen beschränken, da, wie oben gesagt, die Bromide der Alkylverbindungen nicht bekannt sind und die Chloride mit Lithiumhydrid nicht reagieren.

1. Umsetzung von Phenoxy-phosphor-dibromid $(\text{PhO})\text{PBr}_2$

Die Reaktion zwischen Phenoxy-phosphor-dibromid und einer überschüssigen Lithiumhydrid-Suspension nach



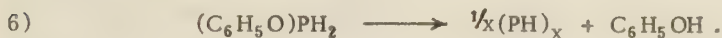
wurde in Äther bei möglichst tiefer Temperatur vorgenommen (Versuch 1). Das molare Verhältnis von Bromid zu Lithiumhydrid war dabei etwa 1 : 5, was einem beträchtlichen Überschuss des Hydrids entspricht. Die tiefstmögliche Temperatur, bei der noch Reaktion eintrat, war -10°C .

Es bildeten sich gelbe Produkte (gelber, polymerer, Phosphor(I)-wasserstoff) und Wasserstoff (2.02 mmol), der in keinem stöchiometrischen Verhältnis zum eingesetzten Bromid (6.7 mmol) stand. Die Gegenüberstellung von verbrauchtem

⁺) Diese Verbindung ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Sie wurde erstmalig von uns aus Brenzcatechin und Phosphortribromid dargestellt.
Näheres s. S. 86

Lithiumhydrid (12.6 mMol), gefundenem Lithiumbromid (12.7 mMol) und eingesetztem Phenoxy-phosphor-dibromid (6.7 mMol) ergibt ein Verhältnis $\text{LiH} : \text{LiBr} : (\text{PhO})\text{PBr}_2$ von 1.9 : 1.9 : 1, was einem quantitativem Ablauf der Umsetzung 5) entspricht. Aus der ätherischen Reaktionslösung konnte Phenol isoliert werden, welches sich als Zersetzungsprodukt des primär zu erwartenden Phenoxy-phosphins $(\text{PhO})\text{PH}_2$ gebildet haben musste.

Der Verlauf der Reaktion, der trotz quantitativen Umsatzes nicht zu dem Endprodukt $(\text{PhO})\text{PH}_2$ führte, kann erklärt werden, wenn man eine Kondensation des instabilen Zwischenprodukts $(\text{PhO})\text{PH}_2$ unter Abspaltung von Phenol annimmt:



Diese Kondensation und die Instabilität des Zwischenprodukts konnte in der Tat später direkt bewiesen werden (s. S. 53).

2. Umsetzung von Dioxy-phosphor-monobromiden $(\text{RO})_2\text{PBr}$ mit Lithiumhydrid

a) Brenzcatechino-phosphor-bromid

Die Reaktion zwischen Brenzcatechino-phosphor-monobromid und einer Lithiumhydrid-Suspension (Versuch 2) nach



tritt erst bei Temperaturen um $+50^\circ\text{C}$ ein. Es wurde daher in benzolischer Lösung gearbeitet, wo nach 3 Stunden die Reaktion zu rund 80% abgelaufen war. Die Isolierung eines definierten Reaktionsprodukts (Bildung eines gelben Festkörpers) gelang dabei nicht.

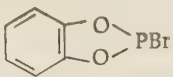
b) Diphenoxy-phosphor-bromid

Eine Reaktion von Diphenoxy-phosphor-bromid mit Lithiumhydrid-Suspension nach



konnte erst oberhalb $+60^\circ\text{C}$ in siedendem Benzol erreicht werden (Versuch 3). Auch hier war nur eine Zersetzung des Reaktionsproduktes in undefinierbare, gelbliche Körper zu beobachten. Bei diesen Temperaturen wird das gesuchte Diphenoxyphosphin $(\text{PhO})_2\text{PH}$ durch Nebenreaktionen, welche durch seine grosse Zersetzlichkeit und eventuelle weitere Kondensation mit noch vorhandenem Bromid bedingt sind, vollständig vernichtet.

Wie aus den Versuchsergebnissen ersichtlich ist, erfordert die Reaktion zwischen der Phosphor-Brom-Bindung und Lithiumhydrid umso höhere Temperaturen, je mehr Phenoxy-Gruppen im Molekül vorhanden sind. Die Reaktionsfähigkeit der Phosphor-Brom-Bindung nimmt mit wachsender Zahl der Phenoxy-Gruppen ab. Eine Übersicht möge zusammenfassend diese zunehmende Abnahme der Reaktions-temperatur bei der Umsetzung der Phosphorbromide mit Lithiumhydrid zeigen.

PBr_3	PhOPBr_2		$(\text{PhO})_2\text{PBr}$
-50°C	-10°C	$+50^\circ\text{C}$	ob. $+60^\circ\text{C}$

III. Hydrierung von Methoxy-phosphor-dichlorid $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ mit Lithiumalanat

Da in der Literatur die Reduktion von Phosphorsäureestern mit Lithiumalanat bei höherer Temperatur zu Phosphin beschrieben wird (43), bestand auch hier die Gefahr einer Hydrierung der RO-P-Bindung. Um dies möglichst zu unterbinden, wurden alle Versuche bei -100°C durchgeführt. Dadurch sollte eine selektive Reaktion mit den im Vergleich zur Methoxy-Gruppe reaktionsfähigeren Chloratomen erreicht werden, nach



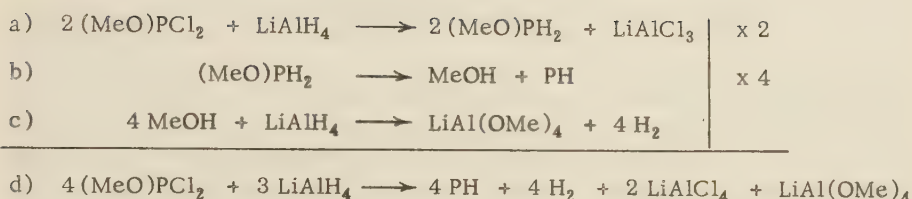
anstelle einer Durchhydrierung von $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ bis zur Endstufe des Phosphins PH_3 , gemäss



Setzt man $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ mit überschüssigem LiAlH_4 in Äther bei -100°C um, so wird es unter Verbrauch von 3 Mol LiAlH_4 pro 4 Mol $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ nach Gleichung 9b) zu PH_3 hydriert (Versuch 9). Ein Teil des PH_3 tritt dabei wie im Falle der Hydrierung von Phosphor(III)-halogeniden PX_3 ^{+) entsprechend Gesamtgleichung 10d) als $\text{PH} + \text{H}_2$ auf (mMol $\text{PH}_3 + \text{mMol H}_2 = \text{mMol } (\text{MeO})\text{PCl}_2$; vgl. untenstehende Tabelle, letzte Zeile), da sich das gemäss 10a) primär gebildete Methoxyphosphin $(\text{MeO})\text{PH}_2$ nach 10b) teilweise unter Abspaltung von Methylalkohol zu $(\text{PH})_x$ (Bildung eines gelben Festkörpers) kondensiert (vgl. S. 52f.) und der freigesetzte Methylalkohol mit LiAlH_4 gemäss 10c) unter H_2 -Entwicklung reagiert:}

^{+) vgl. Diplomarbeit}

10)



Erniedrigt man das Molverhältnis $\text{LiAlH}_4 / (\text{MeO})\text{PCl}_2$ auf den der Gleichung 9a) entsprechenden Wert (Versuch 7), so erfolgt unter Zurückbleiben von unverändertem $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ immer noch Umsatz des gesamten LiAlH_4 gemäss 9b) bzw. 10d), wie daraus hervorgeht, dass die Summe (mMol PH_3 + mMol H_2) nach wie vor der maximal aus dem angewandten LiAlH_4 gewinnbaren Anzahl mMol PH_3 entspricht (drittletzte Zeile der Tabelle 1). Offensichtlich erfolgt also die Weiterhydrierung von $(\text{MeO})\text{PH}_2$ zu PH_3 bzw. der Zerfall von $(\text{MeO})\text{PH}_2$ in $\text{PH} + \text{H}_2$ rascher als die Hydrierung von $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ zu $(\text{MeO})\text{PH}_2$, so dass das LiAlH_4 durch diese Teilreaktionen bereits verbraucht ist, bevor alles $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ gemäss 9a) in Reaktion getreten ist.

Geht man mit dem $\text{LiAlH}_4 / (\text{MeO})\text{PCl}_2$ -Verhältnis noch weiter herunter (Versuche 4-6), so wird (mMol PH_3 + mMol H_2) < maximale mMol PH_3 (vgl. 1. bis 3. Zeile der Tabelle 1). Daraus geht hervor, dass mit abnehmender LiAlH_4 -Konzentration die Hydrierung von $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ zu $(\text{MeO})\text{PH}_2$ so weit verlangsamt wird, dass sie teilweise gar nicht mehr bis zum leicht weiterreagierenden $(\text{MeO})\text{PH}_2$ vordringt, sondern schon beim teilhydrierten Produkt $(\text{MeO})\text{PHCl}$ stecken bleibt.

Ver- such Nr.	CH_3OPCl_2 mMol	LiAlH_4 mMol	Molverhältnis $\frac{\text{LiAlH}_4}{(\text{MeO})\text{PCl}_2}$	mMol PH_3 maximal möglich	mMol PH_3 gefunden	mMol H_2 gefunden
4	21.0	5.1	0.25 : 1	6.8	3.0	2.0
5	21.0	7.3	0.35 : 1	9.7	4.8	2.2
6	21.0	9.3	0.44 : 1	12.4	8.0	3.1
7	21.0	11.9	0.57 : 1	15.9	12.3	3.5
8	21.0	13.3	0.63 : 1	17.7	15.0	4.5
9	21.0	20.4	0.97 : 1	21.0	15.3	5.8

Tabelle 1

IV Hydrierung von Oxyphosphorbromiden $(\text{RO})_n\text{PBr}_{3-n}$ mit Natriumtrimethoxyboranat

Natriumtrimethoxyboranat $\text{Na}[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]$ entsteht bei der Umsetzung von Natriumhydrid mit reinstem Borsäuremethylester (46) und ist in der Literatur als mildes, selektives Hydrierungsmittel beschrieben (47). Auf Grund dieser Eigenschaften schien es uns zur Darstellung der Oxyphosphine $(\text{RO})_n\text{PH}_{3-n}$ aus den Halogeniden $(\text{RO})_n\text{PX}_{3-n}$ geeignet. Wegen seiner geringen Reaktionsfähigkeit mit den Chloriden bei verminderter Temperatur (-20°C) mussten sich die Versuche auf die reaktionsfähigeren Phenoxy-phosphor-bromide beschränken. Eine Temperaturverminderung war notwendig, um die Reaktion wegen der Empfindlichkeit der erwarteten Reaktionsprodukte bei möglichst milden Bedingungen durchzuführen.

1. Diphenoxy-phosphor-bromid

Diphenoxy-phosphor-bromid (36.3 mMol) wurde nach



mit einer Lösung von Natriumtrimethoxyboranat im Molverhältnis 1:1 in abs. Tetrahydrofuran bei -20°C umgesetzt (Versuch 10). Während der Reaktion bildete sich ein weisser Niederschlag, der abgesaugt und als Natriumbromid identifiziert werden konnte.

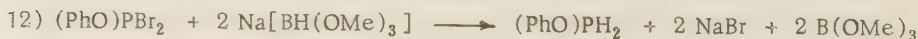
$$\text{NaBr}_{\text{gef.}} = 35.2 \text{ mMol, entspr. } 97\% \text{ d.Th.}$$

Demnach war die Substitution des Bromatoms unter Bildung von Natriumbromid quantitativ erfolgt.

Aus der erhaltenen Reaktionslösung liess sich in 72proz. Ausbeute eine Flüssigkeit isolieren, welche nicht dem erwarteten Diphenoxy-phosphin $(\text{PhO})_2\text{PH}$ entsprach, sondern sich als Ester der Phosphorigen Säure mit der Formel $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{OMe})$ erwies (s. Abs. 4).

2. Phenoxy-phosphor-dibromid

Phenoxy-phosphor-dibromid (15.6 mMol) wurde nach



mit einer Lösung von Natriumtrimethoxyboranat im Molverhältnis 1:2 in abs. Tetrahydrofuran bei -20°C umgesetzt (Versuch 11). Die Reaktion verlief unter geringer Wasserstoffentwicklung und Bildung eines Niederschlags mit gelben Zersetzungsprodukten. Die Analyse des Niederschlags ergab Natriumbromid.

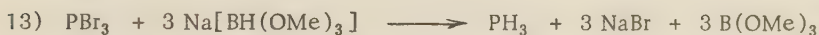
$\text{NaBr}_{\text{gef.}} \approx 29.4 \text{ mMol, entspr. } 94\% \text{ d.Th.}$

Demnach war die Substitution der Bromatome unter Bildung von NaBr quantitativ verlaufen.

In Analogie zu der vorhergehenden Reaktion mit Diphenoxy-phosphor-bromid hatte sich auch hier der entsprechende Ester der Phosphorigen Säure $(\text{PhO})\text{P}(\text{OMe})_2$ gebildet, der als farblose Flüssigkeit in 67proz. Ausbeute aus der Reaktionslösung isoliert werden konnte (s. Abs. 4).

3. Phosphor(III)-bromid

Obwohl das Phosphor(III)-bromid keinen Beitrag zur Darstellung der Oxyphosphine $(\text{RO})_n\text{PH}_{3-n}$ liefern konnte, wurde es des Reaktionsverlaufs mit Natriumtrimethoxyboranat wegen mit in diese Gruppe hereingenommen. Die in diesem Falle bekannten und deswegen leicht zu identifizierenden Reaktionsprodukte, Phosphin nach



bzw. Phosphorigsäuretrimethylester $\text{P}(\text{OMe})_3$ in Analogie zu den oben erhaltenen Ergebnissen, liessen einen offensichtlichen Rückschluss auf die Reaktionsabläufe zu.

Phosphor(III)-bromid (11.2 mMol) wurde im Molverhältnis 1:3 mit Natriumtrimethoxyboranat in abs. Tetrahydrofuran bei -20°C umgesetzt (Versuch 12). Als Reaktionsprodukt konnte in 56proz. Ausbeute Phosphorigsäuretrimethylester $\text{P}(\text{OMe})_3$ isoliert werden. Das nach Gleichung 13) zu erwartende Phosphin PH_3 war dabei nicht entstanden. Sein Fehlen lässt den Schluss zu, dass auch in den anderen Fällen keine Phosphor-Wasserstoff-Bindung gebildet wurde.

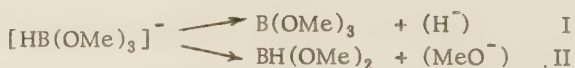
4. Reaktionsablauf der Umsetzungen zwischen Natriumtrimethoxyboranat und Phosphorbromiden

Bei den Umsetzungen zwischen den Bromiden $(\text{PhO})_2\text{PBr}$, $(\text{PhO})\text{PBr}_2$ und PBr_3 mit Natriumtrimethoxyboranat tritt ein Reaktionsverlauf ein, der nicht den Gleichungen 11), 12), 13) entspricht. Anstelle der Phosphine $(\text{PhO})_2\text{PH}$, $(\text{PhO})\text{PH}_2$ und PH_3 entstanden die zugehörigen Methylester $(\text{PhO})_n\text{P}(\text{OMe})_{3-n}$ der Phosphorigen Säure ($n = 2, 1, 0$).

		MG kryosk.	% P	% C	% H	
(PhO) ₂ P(OMe)	gef.	245.4	12.01	60.51	4.98	farbl.
	ber.	248.2	12.48	62.89	5.28	Flüssigk.
(PhO)P(OMe) ₂	gef.	185.3	15.18	48.73	5.81	farbl.
	ber.	186.1	16.65	51.63	5.96	Flüssigk.
P(OMe) ₃	gef.	121.9	23.82	29.62	7.42	Sdp. 111°C
	ber.	124.1	24.96	29.03	7.31	

Substitutionsreaktionen von Halogeniden mit komplexen Metallhydriden erfolgen nach dem S_{N2}-Mechanismus, wobei das komplexe Anion des Hydrids die nucleophile Substitution bewirkt. Dieser Reaktionsmechanismus kann noch verfeinert werden, wenn man annimmt, dass sich im Übergangszustand ein Hydrid-Anion (H⁻) aus dem Komplex (MeH₄)⁻ löst, d.h. dieser in ein Hydrid-Anion (H⁻) und einen neutralen Rest MeH₃ dissoziiert. Für die Substitution tritt dann als nucleophiles Teilchen nicht mehr der ganze grosse Komplex (MeH₄)⁻ auf, sondern das kleine Hydrid-Anion (H⁻), welches keinen bedeutenden sterischen Hinderungen unterworfen ist.

Im Falle des Trimethoxyboranats besteht das nucleophile Agens im Anionenkomplex (BH(OMe)₃)⁻. Wendet man auf dieses Anion die Hypothese der Dissoziation in ein neutrales und ein negativ geladenes Teilchen an, so sind hier wegen der Verschiedenheit der Komplexliganden zwei Möglichkeiten gegeben, nämlich



Dabei erscheint wegen der grösseren Elektronegativität des Sauerstoffs der Weg II als wahrscheinlicher. Die nucleophile Substitution mit [BH(OMe)₃]⁻ sollte demnach nicht durch ein Hydrid-Anion (H⁻), sondern durch das Methylation (MeO⁻) erfolgen.

Für den Reaktionsablauf mit einem Halogenid, z.B. (PhO)₂PBr, ergibt sich dann folgendes Bild:

14)



Es entsteht anstelle einer Phosphor-Wasserstoff-Bindung >P-H eine Phosphor-Methoxyl-Bindung >P-OMe . Dies steht ganz in Einklang mit den bei den Bromiden $(\text{PhO})_2\text{PBr}$, $(\text{PhO})\text{PBr}_2$ und PBr_3 erhaltenen Ergebnissen.

Ein analoger Fall tritt bei der Umsetzung von Natriumtrimethoxyboranat mit gasförmiger HCl ein (46). Die erste Stufe der Reaktion verläuft nach



Der positive Wasserstoff des Chlorwasserstoffs reagiert nicht mit dem negativen Hydridanion (H^-) des Boranatkompleses unter Bildung von neutralem Wasserstoff, sondern lagert sich an den stärker basischen Sauerstoff eines Methylations MeO^- an. Als Reaktionsprodukte entstehen Methanol und Dimethoxy-borin.

V. Zusammenfassung

Die bequeme Darstellungsmethode für Alkyl- bzw. Arylphosphine R_nPH_3-n aus den Halogeniden R_nPX_3-n oder aus anderen Phosphorverbindungen, welche eine oder mehrere Kohlenwasserstoffreste R enthalten, durch Reduktion mit Metallhydriden führt bei den Oxyhalogeniden der Art $(\text{RO})\text{PX}_2$ und $(\text{RO})_2\text{PX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) nicht zu den entsprechenden Oxyphosphinen $(\text{RO})\text{PH}_2$ und $(\text{RO})_2\text{PH}$.

Bei der Reduktion mit Lithiumhydrid, welche sich wegen der Reaktionsträgheit der Chloride auf die Bromide beschränken musste, konnte im Falle des $(\text{PhO})\text{PBr}_2$ eine Reaktion erhalten werden. Ihr Ablauf erklärt sich unter der Annahme, dass das Reaktionsprodukt Phenoxy-phosphin $(\text{PhO})\text{PH}_2$ instabil ist und unter Abspaltung von Phenol eine intermolekulare Kondensation eingeht.

Die Phenoxy-Gruppe übt bei den Phosphorbromiden $(\text{PhO})_n\text{PBr}_{3-n}$ einen die Reaktionsfähigkeit der Bromatome gegenüber Lithiumhydrid vermindern den Effekt aus. Die Bromatome werden vom PBr_3 zum $(\text{PhO})_2\text{PBr}$ hin mit Zunahme des Substitutionsgrades durch PhO -Gruppen immer fester gebunden. Das wirkt sich auf die Reaktion mit Lithiumhydrid so aus, dass die disubstituierten Bromide $(\text{PhO})_2\text{PBr}$ und Brenzcatechino-phosphor-bromid bis 50°C nicht reduziert werden. Die Anwendung höherer Temperaturen führt nur zu Zersetzungsprodukten.

Lithiumalanat reduziert Methoxy-phosphor-dichlorid bis zum Phosphin. Die Phosphor-Sauerstoff-Bindung wird selbst bei -100°C gespalten. Obwohl sich Hinweise auf eine geringfügige Bildung des Methoxy-phosphins $(\text{MeO})\text{PH}_2$ ergeben, konnte dieses wegen der geringen Ausbeute und der Zersetzlichkeit der Reaktionsprodukte nicht isoliert werden.

Bei der Reduktion der Bromide $(\text{PhO})_2\text{PBr}$, $(\text{PhO})\text{PBr}_2$ und PBr_3 mit Natrium-trimethoxyboranat entstehen die entsprechenden Methylester der Phosphorigen Säure, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{OMe})$, $(\text{PhO})\text{P}(\text{OMe})_2$ und $\text{P}(\text{OMe})_3$. Die nucleophile Substitution erfolgt nicht durch das Hydrid-Anion (H^-) des Boranatkomplexes $\text{BH}(\text{OMe})_3^-$, sondern durch ein Methylation (MeO^-).

B. Darstellung von BH_3 -Addukten der Oxyphosphine $(\text{RO})_n\text{PH}_3-n$

1) Darstellungsmöglichkeiten

In der Literatur ist eine Reihe von Addukten des Borins BH_3 mit Verbindungen der Elemente der V. und VI. Gruppe des Periodensystems beschrieben ^{†)}, worin letztere auf Grund ihres freien Elektronenpaares die Rolle des Donators übernehmen. Nach der üblichen Methode werden diese Addukte durch direkten Umsatz der Lewis-Base mit Diboran $(\text{BH}_3)_2$ gewonnen. Dazu ist allerdings erst die Kenntnis und die Darstellung der freien Lewis-Base notwendig.

E. WIBERG u. H. NÖTH (25) stellten das Phenylphosphin-borin $\text{PhPH}_2 \cdot \text{BH}_3$ direkt durch die Reduktion von Phenylphosphordichlorid PhPCl_2 mit Lithiumboranat $\text{LiBH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{BH}_3$ dar (s. S. 10). Bei der Hydrierung wird BH_3 freigesetzt, das sich sofort an das freie Elektronenpaar der entstandenen Lewis-Säure PhPH_2 anlagert. Es treten somit zwei Reaktionen zugleich ein

- a) die Hydrierung der Phosphor-Chlor-Bindung zum Phosphin,
- b) die Reaktion der gebildeten Lewis-Base mit der gleichzeitig freigesetzten Lewis-Säure BH_3 .

Der Reaktionsschritt b wird aber nur dann verwirklicht, wenn die Donatoreigenschaften der auftretenden Lewis-Base eine stabile Bindung mit BH_3 gewährleisten ^{††)}. Da wegen des verwendeten Lithiumboranats in Äther als Lösungsmittel gearbeitet werden muss, dürfen weiterhin die Donatoreigenschaften der bei der Hydrierung gewonnenen Verbindung nicht schwächer als die des verwendeten Äthers sein. Es tritt sonst eine Verdrängung der schwächeren Lewis-Base durch die stärkere Lewis-Base 'Äther' ein.

^{†)} Ein Überblick über die Additionsprodukte von Lewis-Säuren der Elemente der III. Gruppe mit Lewis-Basen der Elemente der V. und VI. Gruppe findet sich bei F. G. A. STONE, Chem. Rev. 58 (1958), 1

^{††)} Die Anwendung dieser Reaktion auf die Chloride PhAsCl_2 , Ph_2AsCl , PhSbCl_2 und Ph_2SbCl führte zu PhAsH_2 , Ph_2AsH , PhSbH_2 und Ph_2SbH . Für eine Additionsreaktion waren die Donatoreigenschaften dieser Verbindungen zu schwach. E. WIBERG u. K. MÖDRITZER, Z. f. Naturf. 11b (1956), 755; 12b (1957), 127; 12b (1957), 128; 12b (1957), 131.

Eine zusätzliche Erleichterung der Adduktbildung liegt darin, dass das Akzeptormolekül BH_3 schon als BH_3 vorliegt, da es als solches intermediär bei der Reduktion aus Lithiumboranat entsteht, und dass es sich schon in unmittelbarer Nähe des Donatormoleküls befindet. Bei der Reaktion mit gasförmigem Diboran $(\text{BH}_3)_2$ ist als Aktivierungsenergie zusätzlich der Energiebetrag aufzuwenden, welcher der Dissoziation $(\text{BH}_3)_2 \rightarrow 2 \text{BH}_3$ unter Trennung der Wasserstoff-Resonanz-Bindung entspricht.

Für die Darstellung der Oxyphosphine $(\text{RO})_n\text{PH}_3-n$ über die Reaktion der Chloride ROPCl_2 und $(\text{RO})_2\text{PCl}$ mit Lithiumboranat ergeben sich folgende Vorteile:

- a) milde Hydrierungswirkung des Lithiumboranats, welche sich selektiv auf die Chloratome beschränkt,
- b) Bildung von BH_3 -Addukten bei genügend grossen Donatoreigenschaften der Reaktionsprodukte und damit Stabilisierung nicht beständiger Oxyphosphine.

II. Darstellung von Monoxyphosphin-borinen $(\text{RO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$

1. Monoalkoxyphosphin-borine

a) Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$

α) Darstellung

Bei der Umsetzung von Methoxy-phosphor-dichlorid $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ (3.9 mmol) mit Lithiumboranat ($\text{LiBH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{BH}_3$ im Molverhältnis 1:2 in Äther tritt selektive Hydrierung der P-Cl-Bindung ein (Versuch 13). Die P-O-Bindung wird dabei nicht angegriffen. Es entsteht Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ nach



Eine Reaktion der RO-P-Bindung mit dem gebildeten, freien Borwasserstoff tritt dabei nicht mehr ein ⁺).

⁺) In der Literatur sind Reaktionen von Elementalkoholaten $\text{E}(\text{OR})_n$, vor allem Metallalkoholaten, mit Diboran beschrieben, die unter Bildung von Borsäure-ester zu den entsprechenden Metallhydriden oder Doppelhydriden (Boranaten) führten:



H.J. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hoekstra u. L.R. Rapp, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 199.

O. Klejnot, Dissertation München, 1955.

Mit Diboran reagieren auch die Alkoholate der Elemente As, Sb und Bi der V. Hauptgruppe des Periodensystems.

K. MÖDRITZER, Dissertation München, 1955.

Nach einer privaten Mitteilung von E. WIBERG u. K. MIKULASCHEK wird $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ nicht mehr durch Diboran zum Phosphin reduziert, vielmehr bildet sich das Addukt $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$.

Das Methoxyphosphin-borin stellt ein BH_3 -Addukt an das bisher unbekannte, dem O-Methylderivat des Hydroxylamins homologe Methoxy-phosphin dar.

Zur Untersuchung des Reaktionsablaufs der Hydrierung von $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ mit LiBH_4 wurden die charakteristischen Reaktionsprodukte BH_3 und LiCl quantitativ bestimmt.

Den gefundenen Werten entsprechen die folgenden Molverhältnisse:

$$\text{BH}_3 \text{ gef.} = 3.75 \text{ mMol} \quad \text{BH}_3 \text{ ber.} = 3.90 \text{ mMol} \\ (\text{MeO})\text{PCl}_2 : \text{BH}_3 = 1 : 0.96$$

$$\text{LiCl}_{\text{gef.}} = 7.51 \text{ mMol} \quad \text{LiCl}_{\text{ber.}} = 7.80 \text{ mMol} \\ (\text{MeO})\text{PCl}_2 : \text{LiCl} = 1 : 1.93.$$

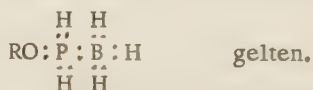
In einem präparativen Ansatz nach Gleichung 16) (Versuch 14) liess sich weiterhin eine grössere Menge des flüssigen Methoxyphosphin-borins gewinnen. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierte Destillation im HV gereinigt. Ausbeute 89% d.Th. bezogen auf $(\text{MeO})\text{PCl}_2$.

	M	% P	% B	% H ⁺⁾
gef.	96.5	37.80	13.69	3.85
ber.	77.87	38.87	13.89	3.88

Der gefundene Wert des Molekulargewichts (ebulliosk.) in Äther lag weit über dem theoretischen Wert und vergrösserte sich mit der Zeit weiterhin. Dies ist auf eine Zersetzung des Phosphinborins zurückzuführen (vgl. unten und S. 42).

β) Chemische und physikalische Eigenschaften

Mit Wasser, Methanol oder verd. Säure erfolgt bei Raumtemperatur sofortige quantitative Hydrolyse der Verbindung $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ unter Bildung von Borsäure-trimethylester und sonstiger, nicht definierbarer Produkte. Das gefundene Verhältnis (Versuch 15) $\text{B}(\text{OMe})_3 : \text{H}_2 = 1 : 3$ kann als Stütze für die Struktur



Bei Raumtemperatur zersetzt sich die Verbindung langsam unter Abspaltung von Wasserstoff (vgl. S. 42), wobei feinst verteiltes Quecksilber eine katalytische

⁺⁾ Der Wasserstoffwert bezieht sich nur auf den Hydridwasserstoff, der bei der Zersetzung mit abs. Methanol entwickelt und volumetrisch bestimmt wurde (Versuch 15).

Wirkung ausübt. An der Luft tritt spontane Selbstentzündung ein, eine Erscheinung, die allen wenig stabilen Borin-Additionsprodukten eigen ist.

Die Dampfdruckkurve konnte wegen der thermischen Instabilität der Verbindung nicht aufgenommen werden. Bei -5°C lässt sich die Substanz langsam im HV destillieren, wobei sie einen ungefähren Dampfdruck $p = 3 \text{ mm Hg}$ hat.

Siedepunkt etwa bei $+85^{\circ}\text{C}$, starke Zersetzung.

Das Addukt schmilzt scharf bei -36°C .

Aussehen: klare, farblose Flüssigkeit.

In der V. Hauptgruppe des Periodensystems gibt es nur eine bekannte, homologe Verbindung des Methoxyphosphin-borins $(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$, das O-Methylhydroxylamin-borin $(\text{CH}_3\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$. Der Vergleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen wird nachfolgend auf das ebenfalls elementhomologe Verbindungspaar $(\text{CH}_3)\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3 - (\text{CH}_3)\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$ erweitert, dem derselbe Strukturtyp $\text{XEH}_2 \cdot \text{BH}_3$ (E = Element der V. Hauptgruppe) zu Grunde liegt.

	$(\text{CH}_3\text{O})\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$	$(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	$(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$	$(\text{CH}_3)\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$
Schmp.	$+55^{\circ}$	-36°	$+54^{\circ}$	-49.3°
Siedep.	sublimiert	$\sim 85^{\circ}$	--	$+150^{\circ}$
Verhalten gegen Luft	stabil	selbstentz.	stabil	stabil

Die Schmelzpunkte nehmen von den Stickstoffverbindungen zu denen des Phosphors hin ab, ein Zeichen für den abnehmenden polaren Charakter der Addukte. Gleiches ist der Fall bei den freien Aminen und Phosphinen. Die Stabilität der Addukte nimmt vom Stickstoff zu den schwereren Elementen hin ab.

b) Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$

α) Darstellung

In Analogie zur Darstellung von Methoxyphosphin-borin konnte Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ durch Umsetzung von Äthoxyphosphor-dichlorid (4.6 mMol) mit einer stöchiometrischen Menge Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 2 in Äther nach



gewonnen werden (Versuch 16).

Der Reaktionsablauf wurde anhand der quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte LiCl und BH₃ bestätigt:

$$\text{BH}_3 \text{ gef.} = 4.50 \text{ mMol} \quad \text{BH}_3 \text{ ber.} = 4.60 \text{ mMol}$$

$$(\text{EtO})\text{PCl}_2 : \text{BH}_3 = 1 : 0.98$$

$$\text{LiCl} \text{ gef.} = 8.85 \text{ mMol} \quad \text{LiCl} \text{ ber.} = 9.20 \text{ mMol}$$

$$(\text{EtO})\text{PCl}_2 : \text{LiCl} = 1 : 0.96.$$

In einem präparativen Ansatz nach Gleichung 17) (Versuch 17) wurde eine grössere Menge Äthoxyphosphin-borin gewonnen und durch fraktionierte Destillation im HV analysenrein dargestellt. Ausbeute: 87% d.Th., bezogen auf (EtO)PCl₂.

	M	% P	% B	% H [†])
gef.		31.16	10.21	2.92
ber.	91.91	33.71	11.78	3.29

Wegen der thermischen Instabilität konnte eine Molekulargewichtsbestimmung (ebulliosk.) in Äther nicht durchgeführt werden.

β) Chemische und physikalische Eigenschaften

Die chemischen Eigenschaften des Äthoxyphosphin-borins gleichen denen des Methoxyphosphin-borins (s. S. 24 Abs. β). Da es sich nach den Analysenwerten um ein BH₃-Addukt handelt, muss dieselbe Struktur wie dort angenommen werden.

Das Äthoxyphosphin-borin stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit dar. Es kann bei 0°C (Dampfdruck etwa 2-3 mm Hg) unzersetzt im HV destilliert werden.

Schmelzpunkt: -29°C.

2. Phenoxyphosphinborin (PhO)PH₂ · BH₃

a) Darstellung

Die positiven Ergebnisse, welche bei der Darstellung von (MeO)PH₂ · BH₃ und (EtO)PH₂ · BH₃ erhalten wurden, gaben den Anstoss, diese Reaktion auch auf die Darstellung des Phenoxyphosphin-borins (PhO)PH₂ · BH₃ auszudehnen. Es interessierte hier vor allem der Einfluss der Phenoxy-Gruppe auf die Stabilität des Addukts, nachdem der Einfluss der Phenoxy-Gruppe auf die Stabilität durch die Phenoxy-Gruppe so stark beeinflusst wird (s. S. 16). Bisher sind in der Literatur keine Addukte von Lewis-Säuren - z.B. BH₃, B(CH₃)₃ oder BF₃ -

[†]) Der Wasserstoffwert bezieht sich auf den Hydridwasserstoff, der bei der Zersetzung mit abs. Methanol entwickelt und volumetrisch bestimmt wurde.

an Lewis-Basen, die eine Phenoxy-Gruppe im Molekül enthalten, beschrieben.

Die Umsetzung von Phenoxy-phosphor-dichlorid $(\text{PhO})\text{PCl}_2$ (8.6 mmol) mit Lithiumboranat im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2 in abs. Äther verläuft (Versuch 18) nach



Der Reaktionsablauf lässt sich wie in den vorhergehenden Fällen durch die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte LiCl und BH_3 verfolgen. Die erhaltenen Werte folgen der Gleichung 18) und zeigen, dass sich ein Addukt $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ gebildet haben muss:

$$\text{BH}_3 \text{ gef.} = 9.63 \text{ mmol} \quad \text{BH}_3 \text{ ber.} = 8.60 \text{ mmol}$$

$$(\text{PhO})\text{PCl}_2 : \text{BH}_3 = 1 : 1.12$$

$$\text{LiCl} \text{ gef.} = 16.43 \text{ mmol} \quad \text{LiCl} \text{ ber.} = 17.20 \text{ mmol}$$

$$(\text{PhO})\text{PCl}_2 : \text{LiCl} = 1 : 1.91.$$

Eine quantitative Analyse des Reaktionsprodukts $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ selbst konnte wegen der thermischen Instabilität nicht gemacht werden.

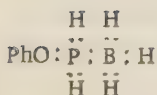
b) Chemische und physikalische Eigenschaften

Das Addukt $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ existiert bei -20°C in Form stabiler, weisser Kristalle. Diese schmelzen in einem Temperaturbereich von etwa -10°C bis -5°C zu einer zähen, farblosen Masse, die sich oberhalb 0°C zersetzt. Eine Destillation im HV ist nicht möglich.

Mit Methanol erfolgt selbst unterhalb 0°C heftige Hydrolyse unter Bildung von Wasserstoff und Borsäuretrimethylester (Versuch 19). Die gefundenen Verhältnisse von

$$\text{B}(\text{OMe})_3 : \text{H}_2 = 1 : 3.02$$

$$(\text{PhO})\text{PCl}_2 : \text{B}(\text{OMe})_3 = 1 : 0.92$$



lassen auf ein Additionsprodukt nebenstehender Struktur schliessen.

Die Abnahme der thermischen Stabilität des Phenoxyphosphin-borins im Vergleich zu den Alkoxyphosphin-borinen muss durch die PhO-Gruppe bewirkt werden. Bei einem Versuch, diesen Einfluss zu erklären, lässt sich auf Grund der mesomeren Struktur IIa



der PhO-Gruppe ein elektronenentziehender Effekt auf die PH₂-Gruppe zuordnen. Die Elektronendichte am Phosphor wird durch Elektronen-Verschiebung zum Sauerstoff hin vermindert, womit auch die 'Basizität' des Phosphors gegenüber der Lewis-Säure BH₃ verkleinert wird.

Bei der Betrachtung des Addukts selbst findet sich, dass zur Ausbildung der sp³-Konfiguration am Bor das BH₃ ein Elektron des freien Elektronenpaares am Phosphor aufnimmt, wodurch eine formale positive Ladung am Phosphor und eine formale negative Ladung am Bor entsteht. Diesen Zustand stellt Struktur Ib dar. Kombiniert man diese noch mit dem mesomeren Effekt der PhO-Gruppe, so ergibt sich Struktur Iib:



Nach der 'adjacent charge rule' von L. PAULING [†]) sind aber gleichnamige Ladungen auf benachbarten Atomen eines Moleküls wenig wahrscheinlich. Daraus lässt sich ein weiterer Beitrag zur Instabilität des Additionsprodukts ableiten. Erwähnt muss in diesem Zusammenhang allerdings noch werden, dass dieses Addukt immerhin noch stabiler ist als das Grundboran PH₃ · BH₃ (26). Die Effekte, welche die Stabilität des Phenoxyphosphin-borins (PhO)PH₂ · BH₃ im Vergleich zum PH₃ · BH₃ im negativen Sinne beeinflussen, müssen daher von einem die 'Basizität' des Phosphors erhöhenden Effekt überkompensiert werden. Dieser beruht wahrscheinlich auf der Schalenenerweiterungstendenz des



entsprechend der Bildung eines Addukts C₆H₅ - $\overset{\oplus}{\text{O}}=\overset{\ominus}{\text{P}}\text{H}_2 \cdots \overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_3$.

[†]) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, New York 1948, S. 199.

III. Darstellung von Dioxyphosphin-borinen $(\text{RO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$

1. Dialkoxyphosphin-borine

a) Diäthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$

α) Darstellung

Die einfache Darstellungsmethode, welche für die Monooxyphosphin-borine gefunden wurde, lässt sich auch zur Darstellung der Dioxyphosphin-borine aus den entsprechenden Dioxy-phosphorchloriden verwenden.

Beim Umsatz von Diäthoxy-phosphor-chlorid (12.9 mMol) mit Lithium-boranat im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 in Äther bei -10°C bildet sich nach



das bisher unbekannte Diäthoxyphosphin-borin als farblose Flüssigkeit (Versuch 20). Diese Verbindung stellt ein BH_3 -Addukt an die in der Literatur noch nicht beschriebene Lewis-Base $(\text{EtO})_2\text{PH}$ dar. Elementhomologe Verbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe des Periodensystems sind bis heute noch nicht isoliert worden.

Die Reaktion folgt ganz der Gleichung 19). Diboran wird nur in minimalen Mengen festgestellt, während Lithiumchlorid quantitativ ^{†)} abgetrennt werden kann:

$$\text{LiCl}_{\text{gef.}} = 12.10 \text{ mMol} \quad \text{LiCl}_{\text{ber.}} = 12.90 \text{ mMol} \\ (\text{EtO})_2\text{PCl} : \text{LiCl} = 1 : 0.94$$

$$\text{BH}_3_{\text{gef.}} = 0.62 \text{ mMol} \quad \text{BH}_3_{\text{ber.}} = 0.00 \text{ mMol} \\ (\text{EtO})_2\text{PCl} : \text{BH}_3 = 1 : 0.05.$$

Ein Kontrollversuch, der mit einer grösseren Menge $(\text{EtO})_2\text{PCl}$ (32.9 mMol) unternommen wurde (Versuch 21), bestätigt dieses Ergebnis. Die Substanz lässt sich nach sorgfältiger Abtrennung des Äthers durch fraktionierte Destillation und Kondensation im HV mit 92proz. Ausbeute analysenrein gewinnen.

	M	% P	% B	% H
gef.	132.05	23.83	7.61	2.15
ber.	135.97	22.78	7.96	2.22

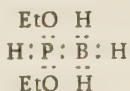
^{†)} Die Lithiumchloridwerte liegen immer etwas zu tief, wegen der nicht unerträchtlichen Löslichkeit von Lithiumchlorid in Äther.
Löslichkeit: 4.10 g LiCl in 100 g Äther bei 25°C .

Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Äther bestimmt. Der Wasserstoffwert bezieht sich nur auf den Hydridwasserstoff, der bei der Zersetzung der Substanz mit methanolischer HCl bei etwa 100°C quantitativ erhalten wird.

β) Chemische und physikalische Eigenschaften

Wasser, abs. Methanol und verd. HCl bewirken bei ZT keine Hydrolyse des BH_3 -Addukts. Der Hydridwasserstoff wird erst bei etwa 100°C, langsam schon bei geringerer Temperatur, mit methanolischer HCl quantitativ abgetrennt.

Das erhaltene Verhältnis $\text{B} : \text{H}_2 = 1 : 3.06$ (Versuch 22) liefert den Beweis für ein BH_3 -Addukt der Struktur



Löslich in Äther, Petroläther (fällt bei tiefer Temperatur aus Petroläther wieder aus)

Unlöslich in Wasser, Säuren und Laugen.

Bei Raumtemperatur stabil, keine Selbstentzündung an der Luft. Beide Eigenschaften sind voneinander abhängig, indem nur instabile BH_3 -Addukte an der Luft selbstentzündlich sind.

Das Diäthoxyphosphin-borin lässt sich im HV bei 10°C Kühlbadtemperatur langsam destillieren (Dampfdruck etwa 3-4 mm Hg). Da die thermische Zersetzung bei Raumtemperatur einsetzt, konnte eine Dampfdruckkurve nicht aufgenommen werden. Der ungefähre Siedepunkt liegt zwischen 130° und 140°C.

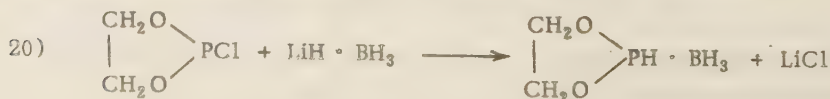
Schmelzpunkt: -53° bis -54°C (Substanz kristallisiert schwer in kleinen Spiessen).

b) Glykolphosphin-borin $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$

α) Darstellung

Um von der neuen Substanzklasse der Dialkoxyposphin-borine eine möglichst grosse Anzahl zur Verfügung zu haben und damit ihre Struktur und ihr chemisches Verhalten an mehreren Beispielen zu prüfen, wurde versucht, das Glykolphosphin-borin darzustellen.

Die Umsetzung von Glykolphosphor-chlorid (5.5 mmol) und Lithiumboranat im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 in Äther bei -10°C führt nach



mit 88proz. Ausbeute zum Glykolphosphin-borin $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ (Versuch 23).

Diboran konnte im abdestillierten Äther nicht nachgewiesen werden. Die quantitative Bestimmung des LiCl ergab folgenden Wert:

$$\text{LiCl}_{\text{gef.}} = 5.13 \text{ mMol} \quad \text{LiCl}_{\text{ber.}} = 5.50 \text{ mMol}$$

$$(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl} : \text{LiCl} = 1 : 0.94.$$

Durch Destillation im HV liess sich eine farblose Flüssigkeit isolieren, die einer Molekulargewichtsbestimmung und einer Bestimmung von Phosphor, Bor und Hydridwasserstoff unterworfen wurde:

	M(ebul.)	% P	% B	% H
gef.	103.23	27.13	10.04	2.80
ber.	105.89	29.26	10.22	2.86

β) Chemische und physikalische Eigenschaften

Das Glykolphosphin-borin stellt einen Fünfring mit einem vierfach koordinierten Phosphor-Ringatom dar. Der sp^3 -Konfiguration der Viererkoordination entspricht ein optimaler Bindungswinkel von $109^\circ 28'$ (Valenzen nach den vier Ecken eines Tetraeders gerichtet). Wenn im Ringsystem des Glykol-phosphins $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH}$ der Winkel am Phosphor bedeutend kleiner ist, so muss beim Übergang zum BH_3 -Addukt (sp^3 -Konfiguration am Phosphor) eine starke Ringspannung auftreten. Die theoretische Betrachtung eines spannungsfreien Fünfrings ergibt unter Annahme eines Bindungswinkels am Kohlenstoff von $109^\circ 28'$ und am Sauerstoff von 106° mit einem Bindungsabstand C-C von $1.55 \text{ \AA}$ und C-O von $1.33 \text{ \AA}$ einen Winkel von 108° am Phosphor mit einem Bindungsabstand P-O von $1.53 \text{ \AA}$. Diese werden zwar in Wirklichkeit etwas verändert sein, können aber als Näherungswerte angenommen werden ^{†)}. Eine beträchtliche Ringspannung wird demnach im Fünfring des Glykolphosphin-borins

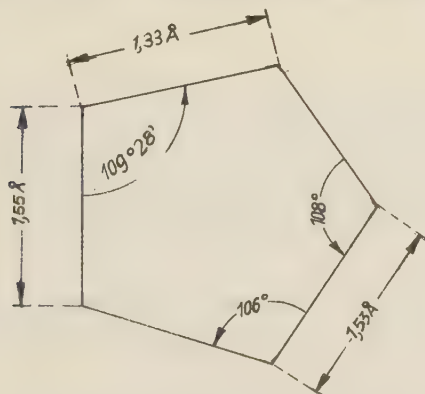


Abb. 7

aufzutreten. Die theoretische Betrachtung eines spannungsfreien Fünfrings ergibt unter Annahme eines Bindungswinkels am Kohlenstoff von $109^\circ 28'$ und am Sauerstoff von 106° mit einem Bindungsabstand C-C von $1.55 \text{ \AA}$ und C-O von $1.33 \text{ \AA}$ einen Winkel von 108° am Phosphor mit einem Bindungsabstand P-O von $1.53 \text{ \AA}$. Diese werden zwar in Wirklichkeit etwas verändert sein, können aber als Näherungswerte angenommen werden ^{†)}. Eine beträchtliche Ringspannung wird demnach im Fünfring des Glykolphosphin-borins

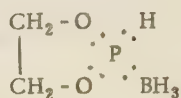
^{†)} Betrachtet man gemessene Werte ähnlicher Phosphorverbindungen, so findet man gute Übereinstimmung.

Bindungswinkel X-P-O: $\text{PO}_4^{3-} = 109^\circ \pm 1.3$, $\text{POCl}_3 = 106^\circ \pm 1^\circ$,
 $\text{POF}_3 = 107^\circ \pm 2^\circ$.

Bindungsabstand P-O: $\text{HPO}_3^{2-} = 1.51 \text{ \AA}$, $\text{PO}_4^{3-} = 1.50\text{-}1.59 \text{ \AA}$.

nicht zu beobachten sein. Der kalkulierte Bindungswinkel von 108° am Phosphor im Ring liegt ganz im Bereich des für eine sp^3 -Konfiguration geforderten Wertes von $109^\circ 28'$.

Gegenüber Wasser, Methanol und verd. Säure erweist sich das Glykolphosphin-borin bei Raumtemperatur resistent. Quantitative Hydrolyse des Hydridwasserstoffs mit methanolischer HCl tritt erst bei Temperaturen um 100°C ein. Das gefundene Verhältnis von



spricht für nebenstehende Struktur (Versuch 24).

Das Addukt ist bis Raumtemperatur stabil, keine Selbstentzündung an der Luft.

Eine Dampfdruckkurve konnte wegen der bald eintretenden Zersetzung unter Wasserstoffabspaltung nicht aufgenommen werden. Die Destillation im HV gelingt bei schnellem Erwärmen auf $40-50^\circ\text{C}$, da dann die Zersetzung hinter der Verflüchtigung zurückbleibt. Schmelzpunkt: $+0,5$ bis $+1,0^\circ\text{C}$.

2. Diaryloxyphosphin-borine

a) Diphenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$

α) Darstellung

Bei den Monooxyphosphin-borinen $(\text{RO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ wurde beobachtet, dass die Stabilität des Addukts mit BH_3 vom Methoxy- zum Phenoxyphosphin-borin hin abnimmt, was auf einen elektronegativen Effekt der Phenoxy-Gruppe zurückgeführt wurde. Es war nun von Interesse, festzustellen, welchen Einfluss die Anwesenheit von zwei Phenoxy-Gruppen im Molekül des $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ auf die Stabilität des Addukts hat.

Das Diphenoxyphosphin-borin konnte bei der Umsetzung von Diphenoxyphosphor-chlorid (9.5 mMol) mit Lithiumboranat im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 in Äther bei 0°C nach



gewonnen werden (Versuch 25).

BH_3 entstand bei der Reaktion nicht. Das gebildete Lithiumchlorid wurde quantitativ bestimmt.

$$\text{LiCl}_{\text{gef.}} = 9.13 \text{ mmol} \quad \text{LiCl}_{\text{ber.}} = 9.50 \text{ mmol}$$

$$(\text{PhO})_2\text{PCl} : \text{LiCl} = 1 : 0.96.$$

Der Umsatz verlief demnach quantitativ nach Gleichung 21).

Aus der ätherischen Reaktionslösung wurde das Produkt $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ nach Abdestillieren des Äthers im HV durch Umkristallisieren des Rückstands aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch in schönen, farblosen Kristallen analysenrein erhalten:

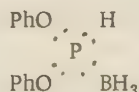
	M	% P	% B	% H
gef.	227.15	12.72	4.84	1.36
ber.	232.04	13.35	4.66	1.30

Das Molekulargewicht wurde nach der ebullioskopischen Methode in Äther bestimmt. Der Wasserstoffwert bezieht sich auf den Hydridwasserstoff, welcher bei 100°C mit methanolischer HCl erhalten wird.

β) Chemische und physikalische Eigenschaften

Diphenoxyphosphin-borin wird von Wasser, Methanol und verd. Säuren bei Raumtemperatur nicht unter Bildung von Wasserstoff angegriffen. Erst bei erhöhter Temperatur tritt langsam Wasserstoffentwicklung ein, die bei 100°C mit methanolischer HCl schnell und quantitativ verläuft. Das gefundene Verhältnis (Versuch 26)

$$\text{B} : \text{H}_2 = 1 : 3.08$$



deutet auf ein BH_3 -Addukt nebenstehender Struktur hin.

Das Diphenoxyphosphin-borin ist bei Raumtemperatur thermisch stabil und nicht selbstentzündlich an der Luft.

Löslich in Methanol, Äther, Benzol, Petroläther

Unlöslich in Wasser

Weisse, feine Kristalle. Schmelzpunkt: $+47^\circ\text{C}$.

Trotz des Einbaus einer weiteren Phenoxy-Gruppe in das Molekül des Phenoxyphosphin-borins $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3 \longrightarrow (\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ nimmt die Stabilität des BH_3 -Addukts und damit die 'Basizität' der zu Grunde liegenden Lewis-Base $(\text{PhO})_2\text{PH}$ zu. Bei den Dioxyposphin-borinen ist weiterhin kein Unterschied zwischen der Stabilität der BH_3 -Addukte von Alkoxy- und Phenoxy-Verbindungen zu bemerken. Dies ist wohl so zu erklären, dass der elektronenziehende Effekt der Phenoxy-Gruppe durch den negativierenden Effekt der Sauerstoffatome

(Schalenerweiterungstendenz des Phosphors) überkompensiert wird (vgl. S. 56f):



b) Brenzcatechinophosphin-borin ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)PH · BH₃

α) Darstellung

Das Brenzcatechinophosphin-borin lässt sich in gleicher Weise wie das Diphenoxyposphin-borin aus Brenzcatechinoxphosphor-chlorid (12.9 mmol) und Lithiumboranat im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 darstellen (Versuch 27):



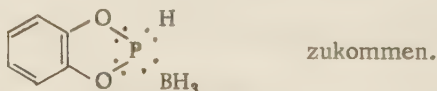
Das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid wurde quantitativ bestimmt:

$$\begin{array}{l} \text{LiCl}_{\text{gef.}} = 12.42 \text{ mmol} \quad \text{LiCl}_{\text{ber.}} = 12.90 \text{ mmol} \\ (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PCl} : \text{LiCl} = 1 : 0.96 \end{array}$$

Im abdestillierten Äther war Diboran in geringer Menge nachzuweisen. Aus dem Rückstand wurde das Reaktionsprodukt in Benzol gelöst und daraus mit Petroläther in Form eines weissen Festkörpers ausgeschieden.

β) Chemische Eigenschaften

Durch methanolische HCl wird das Reaktionsprodukt Brenzcatechinophosphin-borin ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)PH · BH₃, eine feste, weisse Substanz, schon bei +10°C unter Wasserstoffentwicklung langsam angegriffen. Das Verhältnis (Versuch 28) von B : H₂ = 1 : 2.83 lässt den Schluss zu, dass ein BH₃-Addukt vorliegt. Diesem kann nach der Ausgangssubstanz nur die Struktur

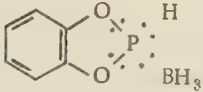
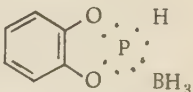


Die Substanz ist sehr hygroskopisch und zerfließt unter Gasentwicklung an der Luft. Nicht selbstentzündlich.

Schmelzpunkt: ~ 30°C.

Im Gegensatz zu den Chloriden (EtO)₂PCl, (CH₂O)₂PCl und (PhO)₂PCl konnte hier keine einheitliche, ganz übersichtliche Reaktion erhalten werden.

Druckfehlerberichtigung

	falsch	richtig
<u>S. 34</u> unten		
<u>S. 36</u> Formel zu Spektrum 1	$(C_2H_5)_2PH \cdot BH_3$	$(C_2H_5O)_2PH \cdot BH_3$
Formel zu Spektrum 3	$(C_6H_5)_2PH \cdot BH_3$	$(C_6H_5O)_2PH \cdot BH_3$
<u>S. 37</u> Formel zu Spektrum 1	$(C_6H_5)_2PH \cdot BH_3$	$(C_6H_5O)_2PH \cdot BH_3$
Formel zu Spektrum 2	$(C_6H_5)_2PCl_5$	$(C_6H_5O)_2PCl$

Es entstanden nebenbei in geringer Menge noch Substanzen, die nicht identifiziert werden konnten.

Der Fünfring des Brenzcatechinophosphino-borins lässt sich im Gegensatz zum Fünfring des Glykolphosphin-borins nicht spannungsfrei konstruieren. Wahrscheinlich ist die beobachtete Zersetzlichkeit auf die Ringspannung zurückzuführen, die auch den Bindungswinkel am Phosphor beeinflussen muss.

Das Ultrarotspektrum (vgl. S.36) liefert den Beweis, dass diese Substanz auch zu der Klasse der Dioxyphosphin-borine gehört. Die charakteristischen Banden der vorhergehenden Substanzen treten auch im Spektrum obiger Substanz auf. Trotz der fehlenden chemischen, quantitativen Analyse ist mit Sicherheit die Struktur eines Dioxyphosphin-borins anzunehmen.

IV. Die Ultrarotspektren der Dioxyphosphin-borine $(\text{RO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$

Die quantitative, chemische Analyse der aus den Dioxy-phosphor-chloriden $(\text{RO})_2\text{PCl}$ und Lithiumboranat entstehenden Reaktionsprodukte (vgl. S. 29 mit 35) deutet auf die Struktur $(\text{RO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ hin. Es wird angenommen, dass es sich dabei um Additionsprodukte der Lewis-Säure BH_3 an das freie Elektronenpaar des III-bindigen Phosphors im Molekül der Dioxyphosphine handelt. Eine direkte, eindeutige Aussage über den Bindungszustand des Zentralatoms Phosphor ist aber nur mit Hilfe physikalischer Messungen möglich.

Mittels der Ultrarotspektroskopie sollten sich für die Anwesenheit einer Viererkoordination am Phosphor, die hier wegen der Lewis-Säure BH_3 mit einer 'onium'-Struktur vergleichbar ist, am einfachsten Anzeichen finden lassen.

Triphenylphosphoniumsalze der Säuren HCl , HClO_4 , HJ , HSbCl_4 , HFeCl_4 , H_2SnCl_6 , HFeBr_4 und H_2SnBr_6 sind von J. C. SHELDON und S. Y. TYREE dargestellt und untersucht worden ⁴⁾ Als Beweis für das Vorliegen einer 'onium'-Struktur wurden die Ergebnisse der Ultrarotaufnahmen zu Hilfe genommen.

Als charakteristische Banden für die Phosphoniumsalze fanden SHELDON und TYREE eine einzelne intensive Bande bei $1120-1118 \text{ cm}^{-1}$ und zwei mässig starke Banden zwischen 940 cm^{-1} und 870 cm^{-1} . Die beiden letzten hingen ihrer Lage nach von der Art des Anions ab.

In Abbildung 8 (s. S. 36) sind die von uns gemessenen Ultrarotspektren der Verbindungen $(\text{EtO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$, $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ wiedergegeben. Abbildung 9 (s. S. 37) zeigt einen Vergleich der Spektren von $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ und $(\text{PhO})_2\text{PCl}$, also des vierfach koordinierten mit einem III-bindigen Phosphor. Von den Monoalkoxyphosphin-borinen liessen

⁴⁾ J. C. SHELDON und S. Y. TYREE, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958), 2117.

Abb. 8 Ultrarot-Absorptionsspektren von Dioxyphosphin-borinen

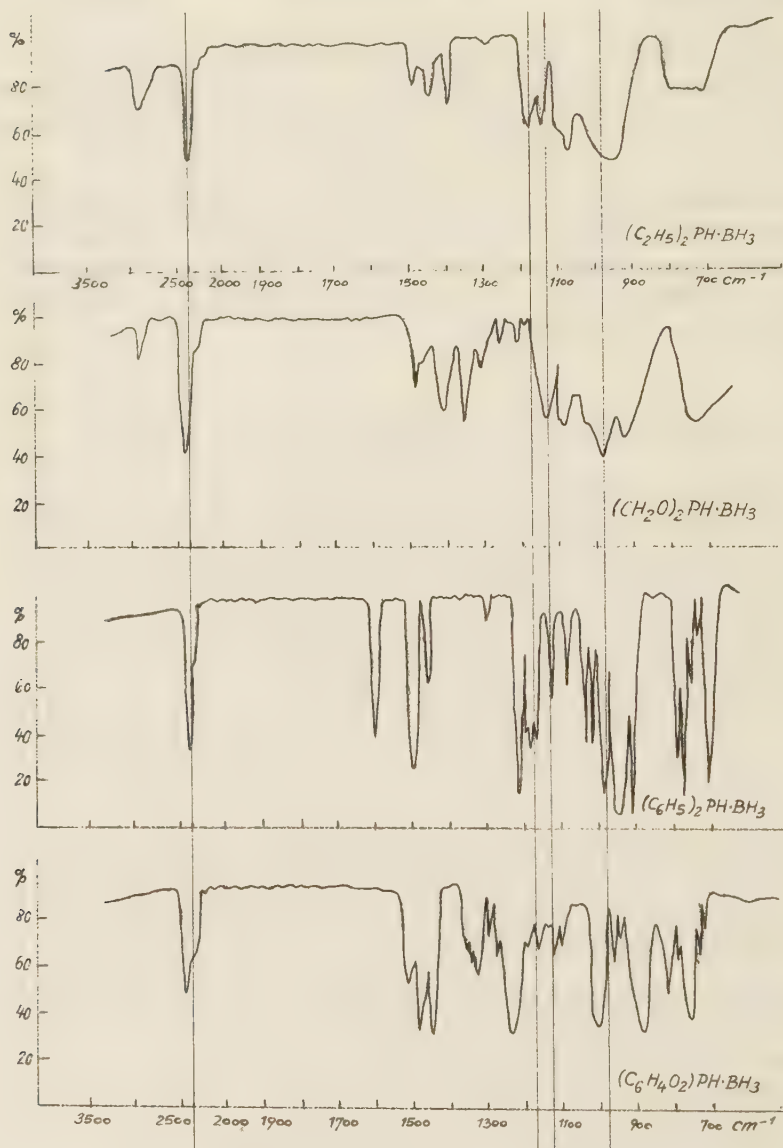
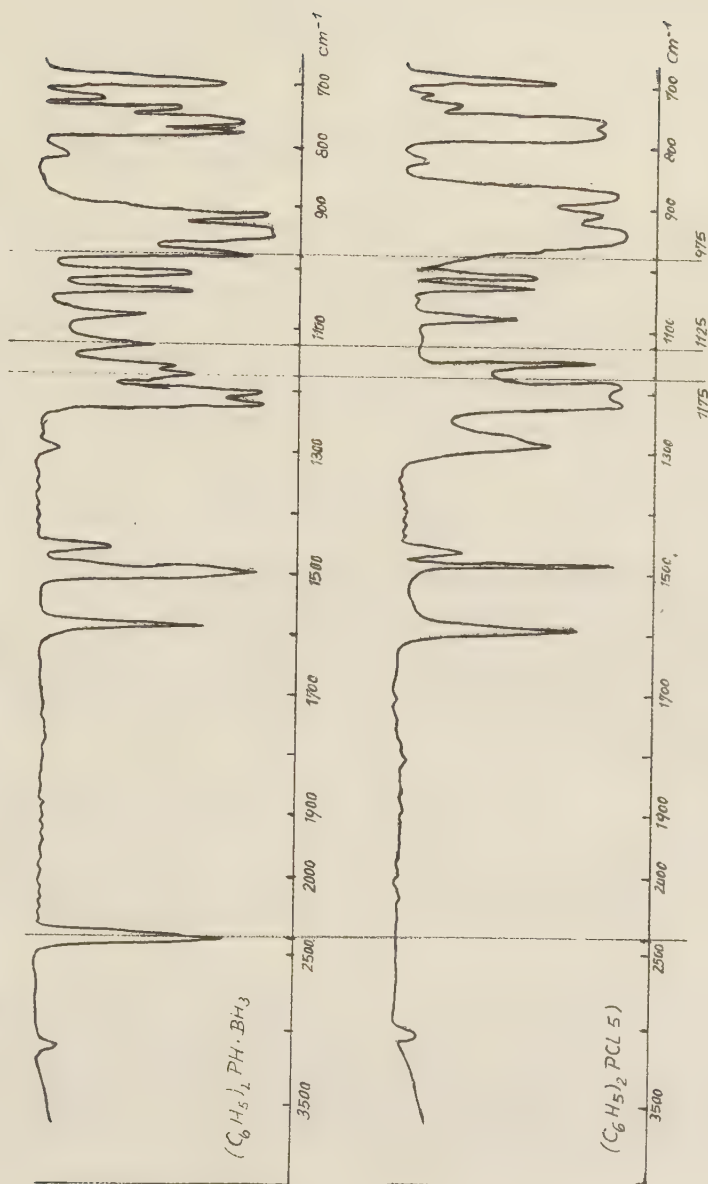
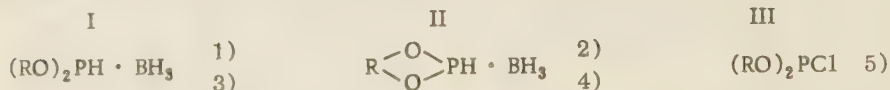


Abb. 9 Ultrarot-Absorptionsspektrum von $(C_6H_5O)_2PH \cdot BH_3$ u. $(C_6H_5O)_2PCL$



sich wegen ihrer spontanen Entzündlichkeit an der Luft keine Ultrarotspektren anfertigen, obwohl gerade auch diese interessant wären [†]).

Die Substanzen lassen sich in bezug auf die Phosphorgruppe in drei Typen einteilen:



Beim Spektrum von $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ (Typ I) treten Banden auf, die im Spektrum von $(\text{PhO})_2\text{PCl}$ (Typ III) nicht aufzufinden sind (Abb. 9). Diese werden als charakteristisch für die 'onium'-Struktur gewertet. Und zwar finden sich bei Typ I charakteristische Banden bei 2400 cm^{-1} , 1175 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} und 975 cm^{-1} . Die Banden bei 2400 cm^{-1} und 1125 cm^{-1} sind Schwingungen der BH_3 -Gruppe zuzuordnen. Die P-H-Schwingung, die normalerweise bei $2440\text{--}2350 \text{ cm}^{-1}$ liegt, fällt mit der starken Bande bei 2400 cm^{-1} zusammen. Einen Hinweis auf die P-H-Schwingung bildet vielleicht die Schulter bei 2350 cm^{-1} . Die bei 1175 cm^{-1} auftretende intensive Bande kann mit der bei den Triphenylphosphoniumsalzen gefundenen ($1120\text{--}1118 \text{ cm}^{-1}$) verglichen und der 'onium'-Struktur zugeordnet werden. Bei der Bande 975 cm^{-1} ist die Zuordnung noch nicht gelungen, wahrscheinlich stellt sie aber auch eine Schwingungsform der BH_3 -Gruppe dar. Die oben angeführten Banden treten beim Typ III nicht auf. Die Spektren des Typs II weisen die Banden bei 2400 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} und 975 cm^{-1} ebenfalls auf. Die Bande bei 1175 cm^{-1} fehlt. Dass diese Bande gerade bei den beiden Ringstrukturen nicht auftritt, lässt vermuten, dass sie durch den Ring verhindert wird.

Im Spektrum des Addukts $(\text{RO})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$, das mir freundlicherweise Herr Mikulaschek, München, zur Verfügung stellte, finden sich ebenfalls Banden bei $2380\text{--}2350 \text{ cm}^{-1}$, 1180 cm^{-1} und 1135 cm^{-1} .

Folgende Aufstellung zeigt die charakteristischen Banden aller vier Spektren:

[†]) Sämtliche Ultrarotspektren wurden im Physikalischen Laboratorium des Organischen Instituts der Universität München mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Modell 21 aufgenommen (flüssige Substanzen ohne Lösungsmittel unter Verwendung eingeschliffener NaCl-Platten). Herrn Dr. I. Ugi bin ich für die Aufnahme der Spektren zu Dank verpflichtet.

	P-H ?	BH ₃		'onium'
(EtO) ₂ PH·BH ₃	2350	2400	1125	1175
(PhO) ₂ PH·BH ₃	2350	2400	1125	1175
(CH ₂ O) ₂ PH·BH ₃	2350	2400	1125	
(C ₆ H ₄ O ₂)PH·BH ₃	2380	2420	1125	
(RO) ₃ P·BH ₃		2380	1135	1180

Aus den Ultrarotspektren der Dioxyphosphin-borine lässt sich ableiten, dass es sich dabei tatsächlich um BH₃-Addukte an eine Lewis-Base handelt. Die Bande, welche der P-B-Valenzschwingung entsprechen muss, konnte allerdings nicht gefunden werden. Ob man die nicht identifizierte Bande bei 975 cm⁻¹ dieser Schwingung zuschreiben darf, ist zweifelhaft.

V. Zusammenfassung

In der Umsetzung von Lithiumboranat mit den Phosphorchloriden des Typs (RO)PCl₂ und (RO)₂PCl wurde die Möglichkeit gefunden, die Chloratome selektiv zu hydrieren, ohne dass die RO-Gruppe angegriffen wird. Es entstehen allerdings nicht die freien Oxyphosphine sondern deren BH₃-Addukte. Auf Grund ihrer Stabilität lässt sich die Aussage machen, dass die 'Basizität' der Lewis-Base Oxyphosphin gegenüber BH₃ von den Monooxy-phosphinen (RO)PH₂ zu den Dioxy-phosphinen (RO)₂PH hin zunimmt. Als Kriterien dafür gelten die Beständigkeit an der Luft und gegenüber hydrolysierenden Substanzen.

Die Monoalkoxy- und Dialkoxyphosphin-borine stellen leichtbewegliche, farblose Flüssigkeiten dar, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen. Von ihnen sind nur die Dialkoxyphosphin-borine bei Raumtemperatur luft- und hydrolysebeständig.

Die Diaryloxyphosphin-borine bilden weisse Kristalle, welche sich im HV nicht sublimieren lassen. Das Phenoxyphosphin-borin konnte wegen seiner grossen Zersetzlichkeit bei Raumtemperatur nicht rein isoliert werden.

Allen Oxyphosphin-borinen ist wie sämtlichen BH₃-Addukten an wasserstofftragende Lewis-Basen eigen, dass sie sich bei erhöhter Temperatur unter Wasserstoffabspaltung zersetzen. Aus diesem Grunde war die Bestimmung der Dampfdruckkurve bei den flüssigen Verbindungen nicht möglich.

	Struktur	Schmp.	Sdp.
Methoxyphosphin-borin	$(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	-36°	85°
Äthoxyphosphin-borin	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	-29°	
Diäthoxyphosphin-borin	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	-53°	$130-140^\circ$
Glykolphosphin-borin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{PH} \cdot \text{BH}_3$	$+1^\circ$	
Diphenoxyphosphin-borin	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	$+47^\circ$	
Brenzcatechinophosphin-borin		$\sim +30^\circ$	

Die letzten vier Verbindungen obiger Zusammenstellung wurden mittels der Ultrarotspektroskopie untersucht. Neben den charakteristischen Schwingungsbanden der BH_3 -Gruppe findet sich eine Bande, die der 'onium'-Struktur des vierfach koordinierten Phosphors zugeordnet werden kann. Sichere Hinweise auf eine Bande, die der $\text{P}-\text{BH}_3$ -Valenzschwingung entspricht, sind aus den Spektren nicht zu entnehmen.

C. Pyrolyse der Oxyphosphin-borine $(\text{RO})_n\text{PH}_3-n \cdot \text{BH}_3$

I. Literatur

Verschiedentlich sind in der Literatur Versuche erwähnt, durch Pyrolyse der Additionsprodukte von BH_3 an Phosphine über eine Wasserstoffabspaltung gemäss



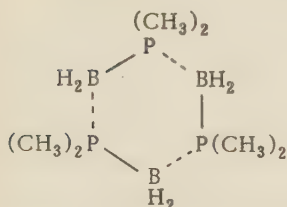
zu höhermolekularen, gegebenenfalls ringförmigen Verbindungen zu gelangen. Im höhermolekularen Endprodukt wechseln jeweils direkte kovalente $\text{P}-\text{B}-\sigma$ -Bindungen mit Lewis-Typ-Elektronenbindungen $\text{P} \cdots \text{B}$ zwischen Phosphor und Bor ab. Die sp^3 -Konfiguration bleibt damit sowohl am Phosphor wie am Bor erhalten.

Die Pyrolyse von $\text{H}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ (26) führt unter Wasserstoffentwicklung zu einem nicht identifizierten polymeren Produkt[†]). Die Zersetzung verläuft nicht analog zur Pyrolyse von $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$, wo das dem Benzol isostere Borazol $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ gebildet wird.

[†]) Wahrscheinlich handelt es sich dabei um kettenförmige Polymere

$-(\text{PH}_2\text{BH}_2)_x-$, die weiter in verzweigte Flächenstrukturen $\text{>}(\text{PHBH})_x^<$ übergehen. Ein dem Borazol entsprechendes Borphosphol ist wegen des Auftretens von Doppelbindungen ebenso unwahrscheinlich wie ein Alazol (vgl. A. May, Diplomarbeit München, 1956).

Erst bei dem Addukt $(\text{CH}_3)_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ gelang es, tri- und tetramere Ringverbindungen mit P-B-Ringen darzustellen (24)⁺). Gleichzeitig entstehende höher-



polymere Produkte lassen sich zu den tri- und tetrameren Ringen depolymerisieren. Diese Cyclo-Borphosphene $(\text{BH}_2\text{-PR}_2)_n$ weisen eine erhebliche Stabilität gegenüber Hydrolysen auf.

Im Hinblick auf die von uns dargestellten Monoalkoxyphosphin-borine interessiert besonders eine Arbeit über

die Pyrolyse des O-Methyl-hydroxylamin-borins (35). Unter Wasserstoffabspaltung werden polymere Körper $[(\text{RO})\text{NH} \cdot \text{BH}_2]_x$ mit verschiedenen, versuchsabhängigen Polymerisationsgraden x gebildet. Daneben laufen noch Nebenreaktionen, die auf anderweitige Zersetzung zurückzuführen sind. Bei höheren Temperaturen spalten dann die polymeren Körper weiterhin Wasserstoff ab. Ringförmige Verbindungen konnten nicht erhalten werden.

II. Pyrolyse der Monoalkoxyphosphin-borine $(\text{RO})_n\text{PH}_3-n \cdot \text{BH}_3$

1. Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$

a) Normale Zersetzung

Erwärmt man das Addukt $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ vorsichtig, so beginnt ab 25°C schon langsame Wasserstoffentwicklung und Zersetzung in weisse und gelbe Festkörper. Mit der Temperatur nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit rasch zu. Wie sich aber zeigte, ändert sich mit zunehmender Temperatur auch die Art der Zersetzungsreaktion etwas, wobei nicht nur wasserstoffärmere, höhermolekulare Körper gebildet werden.

Mehrere Proben $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ wurden in evakuierten Bombenrohren bei verschiedenen Temperaturen zersetzt. Durch sorgfältige Trennung und Analyse der Reaktionsprodukte liessen sich Rückschlüsse auf den Ablauf der Pyrolyse, die einzelnen Zersetzungsprodukte und ihre Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur gewinnen.

Als flüchtige Reaktionsprodukte konnten H_2 , $(\text{BH}_3)_2$, PH_3 und $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ identifiziert werden. die folgende Tabelle zeigt einen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der flüchtigen Reaktionsprodukte und der Zersetzungstemperatur.

+) Ebenso konnten ringförmige Arsen-Bor-Verbindungen dargestellt werden:

F. G. A. STONE, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 386.

Vers.Nr.	Temp.	Subst. mMol	H ₂ mMol	BH ₃ mMol	B(OCH ₃) ₃ mMol	PH ₃ mMol
29	30 ⁰	8.4	8.0	1.2	0.4	-
30	70 ⁰	6.1	6.2	1.3	0.6	0.2
31	120 ⁰	9.3	8.7	2.7	1.2	1.1
32	180 ⁰	8.7	11.8	2.2	1.4	2.4

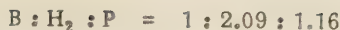
Zu den Ergebnissen der Tabelle ist zu sagen, dass die Reaktionszeit bei 30⁰C etwa 3 Tage betrug. Bei höherer Temperatur konnte sie dann im Zuge der Zunahme der Zersetzungsgeschwindigkeit auf einige Stunden verkürzt werden. Dabei wurde als Endpunkt der Pyrolyse das vollständige Verschwinden der Flüssigkeit im Bombenrohr angesehen.

Nach Öffnen des Bombenrohrs am HV und Kondensation aller flüchtigen Produkte liess sich der entstandene Wasserstoff direkt volumetrisch bestimmen. Der Borsäureester wurde zur quantitativen Bestimmung nicht direkt abgetrennt, sondern er berechnet sich aus der Differenz zwischen dem bei der Hydrolyse des Kondensats erhaltenen Wasserstoff und der gefundenen Borsäure. Nach Beseitigung von Diboran durch Hydrolyse mit Methanol war es möglich, das gebildete Phosphin durch fraktionierte Destillation im HV abzutrennen und volumetrisch zu bestimmen.

Der Reaktionsablauf, wie er in obiger Aufstellung durch die flüchtigen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur dargestellt wurde, ist nur als durchschnittliches Zufallsergebnis zu werten. Obige Werte, von denen mehr oder weniger starke Abweichungen vorkommen, geben nur einen allgemeinen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsprodukte. Eine grundsätzliche Abhängigkeit der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte von der Temperatur ist nicht zu finden.

Der Zersetzungsrückstand setzte sich in allen Fällen aus einem ätherunlöslichen weissen und einem gelben Festkörper zusammen. Schmelzpunkt war keiner zu beobachten.

In Methanol löst sich der weisse Festkörper unter Wasserstoffentwicklung, während die gelben Flocken unlöslich sind und somit abgetrennt werden können. Diese enthalten Phosphor und stellen mit grösster Wahrscheinlichkeit polymeren Phosphor(I)wasserstoff (PH)_x bzw. seine Zersetzungsprodukte dar (s. S. 53). Die quantitative Bestimmung des Verhältnisses von Phosphor, Borsäureester (nach Zersetzung mit Methanol) und Hydridwasserstoff des weissen Reaktionsprodukts ergab folgende Werte (Versuch 33):



(das Verhältnis ist auf Borsäureester bezogen).

Die Bestimmung von Phosphor im weissen Zersetzungsprodukt machte grosse Schwierigkeiten, da das gelbe Produkt, welches ebenfalls Phosphor enthielt, nicht ohne Zersetzung des weissen abgetrennt werden konnte. Erst nachdem einmal ein Produkt erhalten wurde, welches nur eine geringe Menge der gelben Substanz enthielt, war die direkte Bestimmung von Phosphor nach Oxydation in der Parr-Bombe möglich. Die Bestimmung von Phosphor aus der methanolischen Lösung lieferte immer zu geringe Werte (PH_3 -Abgabe bei Methanolyse?).

Nach dem gefundenen Verhältnis kann ohne Zweifel angenommen werden, dass es sich bei dem weissen Zersetzungsprodukt um einen polymeren Körper $[(RO)PH-BH_2]_x$ handelt. Niedermolekulare, ringförmige Körper konnten nicht gefunden werden.

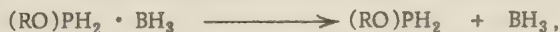
Auf Grund der erhaltenen Zersetzungsprodukte lassen sich drei nebeneinander verlaufende Reaktionen unterscheiden:

α) Als Hauptreaktion die Wasserstoffabspaltung unter Bildung hochpolymerer Produkte nach



(1 Mol H_2 je Mol $(RO)PH_2 \cdot BH_3$) Diese stellt eine intramolekulare Redoxreaktion dar, wobei 'negativer' Wasserstoff am Bor und 'positiver' Wasserstoff am Phosphor unter Ladungsausgleich miteinander zu neutralem molekularem Wasserstoff reagieren.

β) Die Dissoziation des Addukts in die beiden Komponenten



was bei anderen Komplexen mit schwachen Lewis-Basen ebenfalls in Erscheinung tritt⁺). Durch Dimerisation der Komponente BH_3 entsteht Diboran. Die Lewis-Base $(RO)PH_2$, welche ebenfalls bei der Dissoziation auftritt, ist, wie später gezeigt wird (S. 53) frei nicht beständig, sondern zerfällt nach



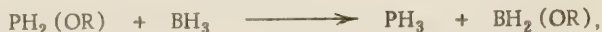
in den gelben Phosphorwasserstoff $(PH)_x$ und Methanol. Dieses geht mit Diboran unter Wasserstoffentwicklung (zusätzliche Wasserstoffquelle) eine Hydrolysereaktion ein:

+) Als Beispiele seien $PH_3 \cdot BH_3$ (26), $PF_3 \cdot BH_3$ (32) und $(CH_3)AsH_2 \cdot BH_3$ (28) genannt.



wobei Borsäureester B(OR)_3 gebildet wird.

γ) Die Phosphinbildung schliesslich erklärt sich am einfachsten durch einen Ligandenaustausch zwischen den beiden Komponenten $(\text{RO})\text{PH}_2$ und BH_3 des Addukts $(\text{RO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ gemäss



ein Austausch, der durch nucleophilen Angriff eines Bor-Hydridatoms auf das Phosphoratom ermöglicht wird [†]):



Das neben PH_3 dabei gebildete $\text{BH}_2(\text{OR})$ disproportioniert sich gemäss $3 \text{ BH}_2(\text{OR}) \rightarrow (\text{BH}_3)_2 + \text{B(OR)}_3$ in Diboran und Borsäuremethylester, die schon genannten weiteren flüchtigen Produkte der Pyrolyse von $(\text{RO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$. Da für den nucleophilen Angriff naturgemäss eine entsprechende Aktivierungsenergie erforderlich ist, tritt die PH_3 -Bildung erst bei höheren Temperaturen in Erscheinung.

b) anomale Zersetzung

Bei einigen Versuchen trat schon bei tiefen Temperaturen ($+10^\circ$) eine schnelle Wasserstoffentwicklung ein. Dies ist auf die Anwesenheit von feinstverteiltem Quecksilber zurückzuführen, wie es sich im HV bei Kühlung mit flüssiger Luft leicht an den Fallenwänden niederschlägt. Dieser Vorgang wurde nicht weiter untersucht.

2. Phenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$

Auf die geringe thermische Stabilität des Phenoxyphosphin-borins ist schon bei der Besprechung seiner chemischen Eigenschaften (s. S. 27) hingewiesen worden. Im Gegensatz zum Methoxyphosphin-borin ist die Zersetzungsgeschwin-

[†]) Bei der Reaktion von ROPCl_2 mit Lithiumalanat (s. S. 16) erfolgt eine nucleophile Substitution der RO-Gruppe unter Bildung von Phosphin. Dies sollte jedem anderen Hydridanion bei entsprechenden Temperaturen ebenfalls möglich sein.

digkeit bei 30°C erheblich, so dass hier die vollständige Zersetzung einer Probe schon innerhalb einiger Stunden beendet ist.

Als ein Hauptzweig der thermischen Zersetzung tritt schon bei 30°C die Bildung von Phosphin auf, die beim Methoxyphosphin-borin erst bei hohen Temperaturen in Erscheinung tritt. Als flüchtige Reaktionsprodukte liessen sich H_2 , $(BH_3)_2$ und PH_3 identifizieren. Diese finden sich auch bei einer schnellen Pyrolyse bei 100°C nur in einem anderen Verhältnis: der Wasserstoffwert wird beträchtlich höher. Im ganzen betrachtet verläuft die Pyrolyse von Phenoxyphosphin-borin etwas unübersichtlich, wobei sich auch die Abhängigkeit der einzelnen Reaktionsvorgänge von der Zersetzungstemperatur nicht klar herausstellt.

Folgende Tabelle enthält die Werte der flüchtigen Reaktionsprodukte, die bei Pyrolysen bei verschiedenen Temperaturen gewonnen wurden.

Vers.Nr.	Temp.	Substanz mMol	H_2 mMol	BH_3 mMol	PH_3 mMol
34	30°	6.1	1.9	4.5	3.7
35	100°	8.3	4.4	5.2	4.9

Die Angabe der Substanz in mMol ist nicht ganz korrekt, da das Addukt wegen seiner Instabilität nicht isoliert werden konnte. Diese Masszahl bezieht sich auf das eingesetzte Phenoxy-phosphor-dichlorid, das mit Lithiumboranat umgesetzt worden war. Die ätherische, vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltrierte Reaktionslösung enthielt das gebildete Phenoxyphosphin-borin, welches nach Abdestillieren des Äthers zersetzt wurde. Nachdem der Umsatz des Chlorids mit Lithiumboranat immer nahezu 100proz. verlief, musste es ohne grossen Fehler möglich sein, das Borin dem eingesetzten Chlorid gleichzusetzen.

Die Zersetzung des Phenoxyphosphin-borins unter Bildung von PH_3 bei tieferen Temperaturen als im Falle von Methoxyphosphin-borin ist vor allem im Hinblick auf den dort erörterten Reaktionsmechanismus interessant.

Die besondere thermische Instabilität des Phenoxyphosphin-borins wurde (vgl. S. 28) auf das Verhalten der PhO -Gruppe als Substituent mit elektronegativem Charakter zurückgeführt. Die PhO -Gruppe wird sich daher auch leichter nucleophil substituieren lassen als die MeO -Gruppe. Die auf S. 44 wiedergegebene nucleophile Austauschreaktion kann daher schon bei tieferer Temperatur ablaufen.

Da somit auf Grund dieses Reaktionsmechanismus eine Erklärung für die erleichterte Bildung von Phosphin bei der Zersetzung von Phenoxyphosphin-borin

erhalten wird, dürfte er wohl als massgebend für das Auftreten von PH_3 erachtet werden können.

Die Bildung von Wasserstoff und Diboran tritt bei der Pyrolyse von Phenoxyposphin-borin in gleicher Weise auf wie bei der Pyrolyse von Methoxyposphin-borin. Wie auf Seite 43 dargestellt, ist die Entstehung von Wasserstoff auf eine intramolekulare Redoxreaktion und die von Diboran auf die Dissoziation des Addukts in die Komponenten zurückzuführen. Daneben entsteht Diboran noch bei der Bildung von Phosphin.

III. Pyrolyse von Diphenoxyposphin-borin $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$

Die Dioxyposphin-borine $(\text{RO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ zeichnen sich gegenüber den Monoxyphosphin-borinen $(\text{RO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ durch eine zunehmende Stabilität der P-B-Bindung des Addukts aus. Dies wirkt sich nicht nur auf eine Verhinderung der Dissoziation in die beiden Komponenten, sondern auch auf die Wasserstoffabspaltung aus, welche bei den Monoxyphosphin-borinen schon bei Raumtemperatur bemerkbar ist, hier aber Temperaturen über 60°C erfordert.

Das Addukt $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ kann ohne Zersetzung etwas über seinen Schmelzpunkt bei 47°C erwärmt werden. Erst ab 60°C tritt langsame Wasserstoffentwicklung ein. Andere flüchtige Verbindungen sind dabei nicht festzustellen. Es unterbleibt demnach die Bildung von Diboran und Phosphin, welche bei den Monoxyphosphin-borinen einen Hauptteil der Pyrolyseprodukte ausmachten. Ohne Gelbfärbung bildet sich als Rückstand ein weisser, fester Körper.

Die Pyrolyse zweier Proben lieferte bei verschiedenen Temperaturen folgende Wasserstoffwerte:

Vers.Nr.	Temp.	Substanz mmol	H_2 mmol
36	65°	10.3	9.7
37	100°	11.1	10.2

Der Wasserstoffwert bleibt etwas hinter einer quantitativen Abspaltung (1 Mol je Mol $(\text{RO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$) zurück. Dies ist einerseits auf unvollständige Reaktion, andererseits auf Nebenreaktionen zurückzuführen, deren Reaktionsprodukte aber nicht isoliert werden konnten.

Der weisse, ätherunlösliche Pyrolyserückstand stellte nach Auswaschen mit Äther eine feste, poröse Substanz dar, die sich leicht pulverisieren liess. Schmelzpunkt war bis 300°C nicht zu beobachten. Die quantitative Analyse bezog sich auf Hydridwasserstoff, Bor und Phosphor.

Einwaage mMol		P	B	H ₂ (Methanol)	H ₂ (HCl)
a	b	mMol	mMol	mMol	mMol
0.86	0.63			0.66	0.59
0.42	0.32	0.31			
0.66	0.50		0.52		

Um eine übersichtliche Darstellung der Verhältnisse zu geben, wurden diesmal die Analysenergebnisse nicht in Prozentsen, sondern in mMol ausgedrückt. Daraus ergibt sich eine bessere Vergleichsmöglichkeit mit der Einwaage. Der Wert a der Einwaage ist auf einen Körper $(\text{PhO})_2\text{P}-\text{BH}_2$, der Wert b auf ein Ätherat $(\text{PhO})_2\text{P}-\text{BH}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ berechnet.

Wie leicht ersichtlich ist, stimmen die Analysenergebnisse besser auf ein Diäthylätherat als auf das freie Polymere $[(\text{PhO})_2\text{P}-\text{BH}_2]_x$. Der gefundene Wasserstoff bezieht sich allein auf den Hydridwasserstoff. Bemerkenswert ist, dass die quantitative Abspaltung in zwei Reaktionsschritten erfolgt, wobei der erste mit Methanol, der zweite aber erst mit verd. HCl durchgeführt werden kann.

Die Analysenwerte ergeben - bezogen auf Phosphor - ein Verhältnis

$$\text{P} : \text{B} : \text{H}_2 = 1 : 1.03 : 2.00.$$

Nach diesem relativen Verhältnis darf ein Grundkörper $(\text{PhO})_2\text{P}-\text{BH}_2$ angenommen werden, der aber als Diäthylätherat vorliegt. Dieses bildet sich beim Auswaschen des Reaktionsprodukts mit Äther.

Bei der Pyrolyse von Diphenoxyphosphin-borin entsteht unter Wasserstoffabspaltung ein polymeres, kettenförmiges Produkt $[(\text{PhO})_2\text{P}-\text{BH}_2]_x$. Niedermolekulare, ringförmige Körper wurden dabei nicht beobachtet.

IV. Zusammenfassung

Die Monooxyphosphin-borine $(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ und das Diphenoxyphosphin-borin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ wurden bei verschiedenen Temperaturen thermisch zersetzt, um unter Wasserstoffabspaltung zu polymeren bzw. niedermolekularen ringförmigen Körpern zu gelangen.

Bei der Pyrolyse von Methoxyphosphin-borin entstehen als flüchtige Reaktionsprodukte Wasserstoff (Hauptprodukt), Diboran, Borsäureester und Phosphin. Als Rückstand bleibt hauptsächlich ein polymeres Produkt der Form $[(\text{RO})\text{PH}-\text{BH}_2]_x$.

Die bei der Zersetzung auftretenden Produkte können drei nebeneinander verlaufenden Reaktionen zugeschrieben werden:

1. Intramolekulare Redoxreaktion zwischen dem 'elektronegativen' Wasserstoff am Bor und dem 'elektropositiven' am Phosphor unter Abspaltung von molekularem Wasserstoff.
2. Dissoziation des Addukts $(RO)PH_3 \cdot BH_3$ in die Komponenten Diboran und Methoxyphosphin, welches instabil ist und sich unter Abspaltung von Methanol und Bildung von Phosphor(I)-wasserstoff kondensiert.
3. Bildung von Phosphin durch nucleophilen Ligandenaustausch zwischen den Komponenten BH_3 und $PH_2(OR)$ des Addukts.

Auch die Pyrolyse von Phenoxyphosphin-borin $(C_6H_5O)PH_2 \cdot BH_3$ erfolgt nach diesem Schema, nur dass die Bildung von Phosphin schon bei tieferen Temperaturen eintritt. Eine Erklärung dafür lässt sich aus dem angenommenen Reaktionsmechanismus des nucleophilen Ligandenaustausches ableiten.

Das Diphenoxyphosphin-borin $(C_6H_5O)_2PH \cdot BH_3$ ist gegenüber der thermischen Zersetzung stabiler als die Monooxyphosphin-borine. Von den drei Reaktionsmöglichkeiten tritt dabei nur die erste ein, die Wasserstoffabspaltung zu einem polymeren, weissen Festkörper der Form $[(PhO)_2P-BH_2]_x$. Dieses Polymere bildet mit Äther ein Monoätherat $[(PhO)_2P-BH_2 \cdot OR_2]_x$. Aus der polymeren Verbindung werden mit Methanol und HCl nacheinander je ein Mol Wasserstoff abgespalten (Hydrolyse der B-H-Bindungen). Die Polymeren $[(CH_3)_2P-BH_2]_n$ (24) lassen sich im Vergleich hierzu nicht hydrolysieren.

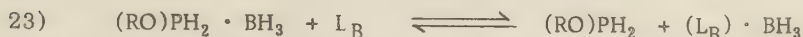
D. Freisetzung der Oxyphosphine $(RO)_nPH_{3-n}$ aus den BH_3 -Addukten

I. Diboran als Lewis-Säure

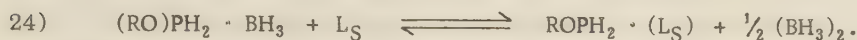
Das dreifach gebundene Bor weist mit seiner sp^2 -Konfiguration eine Elektronenlücke auf. Die Auffüllung der Elektronenlücke und der Übergang in die sp^3 -Konfiguration erfolgt durch Anlagerung an ein freies Elektronenpaar eines Donatoratoms. Die Tendenz des Borins BH_3 , Addukte mit den Verbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe des Periodensystems zu bilden, ist darauf zurückzuführen. Dieser Vorgang gleicht ganz einer Salzbildung aus einer Säure und einer Base, wobei der Elektronenakzeptor BH_3 nach der Lewis'schen Säure-Basen-Theorie die Säure und der Elektronendonator die Base darstellt.

In die Reihe der Salze der Lewis-Säure BH_3 gehören auch die Oxyphosphin-borine $(RO)PH_2 \cdot BH_3$ und $(RO)_2PH \cdot BH_3$ (R = organischer Rest). Wie bei den normalen Salzen ist es auch hier möglich, eine der beiden Komponenten in

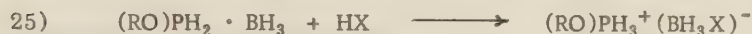
Freiheit zu setzen; entweder die Base durch Einwirkung einer stärkeren Lewis-Base L_B :



oder die Säure durch Einwirkung einer stärkeren Lewis-Säure L_S :



Die Umsetzung mit wasserfreien Säuren HX sollte in gleicher Weise zu den Phosphoniumsalzen der komplexen Säuren $H(BH_3X)$ führen:



oder zu den Phosphoniumsalzen der wasserfreien Säure HX , wenn das Anion instabil ist:



Für die Trimethylverbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe nimmt die Stabilität der BH_3 -Addukte in der Reihe



von links nach rechts ab. Das bedeutet, dass Trimethylphosphin gegenüber BH_3 eine stärkere Lewis-Base ist als Trimethylamin.

Die Verdrängungsreaktion



tritt also nicht ein (48).

BH_3 ist gegenüber Trimethylphosphin eine stärkere Lewis-Säure als BF_3 .

Die Verdrängungsreaktion



verläuft quantitativ (49).

Diese Verdrängungsreaktionen stellen den Weg dar, auf dem entweder die freien Oxyphosphine $(RO)PH_2$ und $(RO)_2PH$ zu gewinnen sind oder sich die BH_3 -Addukte in die Additionsverbindungen anderer Lewis-Säuren oder Phosphoniumsalze komplexer Säuren verwandeln lassen. Ausserdem ist es damit möglich, eine qualitative Aussage über die relative Stabilität der Additionsprodukte $(RO)PH_2 \cdot BH_3$ und $(RO)_2PH \cdot BH_3$ zu erlangen. Eine quantitative Einreihung könnte nur auf Grund von Dissoziationsmessungen in der Gasphase durchgeführt werden.

II. Umsetzung der Oxyphosphin-borine $(\text{RO})_n\text{PH}_3-n \cdot \text{BH}_3$ mit Trimethylamin

1. Monoxyphosphin-borine

a) Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$

Bei der Umsetzung von Trimethylamin mit Methoxyphosphin-borin erwies sich Trimethylamin gegenüber BH_3 als stärkere Base. Die Lewis-Base Methoxyphosphin wurde bei 0°C quantitativ nach



freigesetzt (Versuch 38). Der Reaktionsablauf entspricht aber nur insofern der Gleichung (26), als sich die entsprechende Menge Trimethylamin-borazan bildete. Das freie Methoxyphosphin $(\text{MeO})\text{PH}_2$ ist instabil und zerfällt unter Methanol-Abspaltung.

Alle Reaktionen mit Trimethylamin wurden im Bombenrohr ausgeführt. Das Methoxyphosphin-borin war in dem überschüssigen Trimethylamin nicht löslich, sondern setzte sich als untere Schicht ab. An der Grenzfläche setzte ab -10°C eine Reaktion unter Bildung schwarzbrauner Flocken ein. Das eingebrachte Methoxyphosphin-borin war nach 24 Stunden vollständig umgesetzt.

Die im HV flüchtigen Reaktionsprodukte konnten in vier Fraktionen getrennt werden: PH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, CH_3OH und $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$.

Substanz $(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mMol		12.72		
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$ verbr. mMol	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ mMol	PH_3 mMol	CH_3OH mMol	P im Rückstand mMol
13.91	13.02	1.98	12.41	10.32

Nach sorgfältiger Fraktionierung im HV wurde überschüssiges Trimethylamin volumetrisch zurückbestimmt und Phosphin im Gaskölbchen ausgewogen, mit nachfolgender Bestimmung des Molekulargewichts nach Dumas ($M_{\text{gef.}} = 34.01$, $M_{\text{theor.}} = 34.0$). Das gebildete Methanol wurde in eine Ampulle eindestilliert und ebenso wie das Borazan ausgewogen. Die Dampfdruckkurve des isolierten Methanols stimmt mit den Tabellenwerten überein.

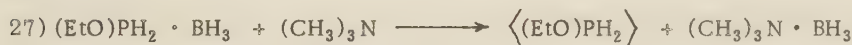
Nach dem Verhältnis $(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3 : (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3 = 1 : 1.02$ ist die Lewis-Base Methoxyphosphin $(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2$ durch Trimethylamin quantitativ aus

dem Addukt mit BH_3 verdrängt worden. Eine Isolierung von $(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2$ war nicht möglich, da sich diese Verbindung schon bei -10°C unter Abspaltung von Methanol und Bildung von festem $(\text{PH})_x$ gemäss $\text{MeOPH}_2 \longrightarrow \text{PH} + \text{MeOH}$ zersetzte. Das Verhältnis $(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3 : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 0.98$ zeigt die quantitative Zersetzung unter Methanolabspaltung. Die geringe PH_3 -Menge entstammte einer geringen Disproportionierung von $(\text{PH})_n : 3 \text{ PH} \longrightarrow \text{PH}_3 + 2 \text{ P} (50)$, weshalb auch die P-Menge im festen Reaktionsprodukt kleiner als die maximal mögliche war.

b) Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$

Die Ausdehnung der Verdrängungsreaktion mit Trimethylamin auf das Äthoxyphosphin-borin sollte einen Vergleich zu obiger Reaktion liefern. Besonders interessant war, ob sich auch hier die freigesetzte Lewis-Base Äthoxyphosphin $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PH}_2$ unter Äthanolabspaltung zersetzt.

Bei der Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit überschüssigem Trimethylamin nach



trat ab -10°C Reaktion ein (Versuch 39).

Die Umsetzung wurde wie beim Methoxyphosphin-borin im Bombenrohr vorgenommen. Die beiden Reaktionspartner Trimethylamin und Äthoxyphosphin-borin waren nicht mischbar. An der Grenzfläche beider Schichten (Äthoxyphosphin-borin bildete die untere Schicht) war ab -10°C eine Reaktion unter Bildung schwarzbrauner Flocken zu beobachten. Nach 24 Stunden war die Reaktion vollständig beendet. Unterschiede zum Reaktionsablauf beim Methoxyphosphin-borin waren nicht zu bemerken.

Die flüchtigen Reaktionsprodukte konnten im HV in vier Fraktionen getrennt werden: PH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$.

Substanz $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ 15.3 mMol				
N $(\text{CH}_3)_3$ verbr. mMol	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ mMol	PH_3 mMol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mMol	P im Rückstand mMol
17.80	15.35	2.18	15.37	12.66

Die einzelnen Fraktionen wurden wie bei Versuch 38 quantitativ bestimmt und identifiziert. Die Dampfdruckkurve des isolierten Äthanols stimmte mit den Tabellenwerten überein.

Nach dem Verhältnis $(C_2H_5O)PH_2 \cdot BH_3 : (CH_3)_3N \cdot BH_3 = 1 : 1.00$ ist die Lewis-Base $(C_2H_5O)PH_2$ quantitativ aus dem Addukt mit BH_3 freigesetzt worden. Ihre Isolierung war wegen der schon bei $-10^\circ C$ eintretenden Zersetzung unter Äthanolabspaltung (Bildung von festem $(PH)_x$ gemäss $EtOPH_2 \rightarrow PH + EtOH$) nicht möglich. Die Zersetzung war nach dem Verhältnis $(C_2H_5O)PH_2 \cdot BH_3$ zu $C_2H_5OH = 1 : 1.00$ quantitativ.

2. Diäthoxyphosphin-borin $(EtO)_2PH \cdot BH_3$

In Analogie zu den Umsetzungen der Monoxyphosphin-borine wurde versucht, die Lewis-Base Diäthoxyphosphin $(C_2H_5O)_2PH$ mit Trimethylamin aus dem BH_3 -Addukt freizusetzen. Eine Reaktion unter Bildung von Trimethylamin-borazan war dann zu erwarten, wenn Trimethylamin gegenüber BH_3 eine stärkere Lewis-Base darstellt als Diäthoxyphosphin. Im Verlauf der Versuche zeigte sich, dass die Basizität vom Diäthoxyphosphin zum Trimethylamin hin abnimmt:



Eine Verdrängungsreaktion nach



trat nicht ein (Versuch 40).

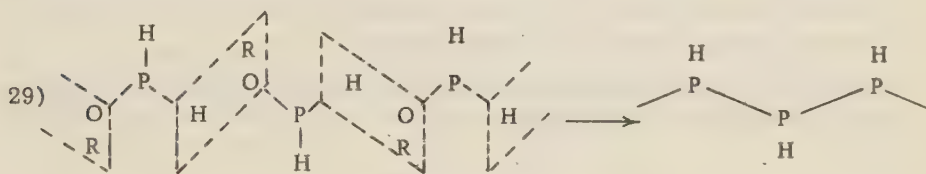
Die Umsetzung wurde im Bombenrohr mit überschüssigem Trimethylamin bei Raumtemperatur durchgeführt. Beide Reaktionskomponenten mischten sich langsam. Im Gegensatz zu den Monoxyphosphin-borinen war hier die Flüssigkeit klar und farblos. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wurden die flüchtigen Produkte durch Destillation im HV getrennt. Feste Rückstände waren nicht vorhanden. Das eingesetzte Trimethylamin (52.6 mMol) liess sich quantitativ zurückgewinnen ($N(CH_3)_3$ gef. = 52.5 mMol).

Wie die quantitative Zurückgewinnung des eingesetzten Trimethylamins zeigt, hat sich kein Borazan gebildet. Die Darstellung der Dioxyphosphine aus den BH_3 -Addukten mit Trimethylamin ist nicht möglich.

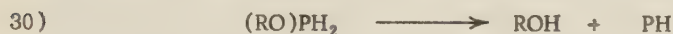
III. Zersetzung der Monoxyphosphine $(RO)PH_2$

Durch die Einwirkung von Trimethylamin auf die BH_3 -Addukte $(CH_3O)PH_2 \cdot BH_3$ und $(C_2H_5O)PH_2 \cdot BH_3$ liessen sich die schwächeren Lewis-Basen $(CH_3O)PH_2$ und $(C_2H_5O)PH_2$ aus den Additionsverbindungen mit BH_3 freimachen. Während schon vorher vermutet wurde, dass die Verbindungen der Reihe $(RO)PH_2$ nicht stabil sind (s.S. 15), konnte es durch diese Verdrängungsreaktion eindeutig bewiesen werden, weil hier die Monoxyphosphine intermediär mit Sicherheit vorlagen.

Methoxy- und Äthoxyphosphin zersetzen sich schon bei -10°C in Gegenwart von Trimethylamin unter Bildung von Alkohol, Phosphin und einem schwarz-braunen Körper (vgl. S. 50 u. 51). Dieser erwies sich als polymerer Phosphorwasserstoff $(\text{PH})_x$ mit einem geringen, nichtstöchiometrischen Gehalt an Trimethylamin (vgl. Diplomarbeit). Das gebildete Phosphin ist auf eine Sekundärreaktion des polymeren Phosphorwasserstoffs $(\text{PH})_x$ zurückzuführen. Die Zersetzung der Verbindungen $(\text{RO})\text{PH}_2$ unter Alkoholabspaltung ist nur zu erklären, wenn man eine Kondensation gemäss



zu einem kettenförmigen, polymeren Phosphorwasserstoff $(\text{PH})_x$ annimmt. Dieser intermolekularen Kondensation könnte noch eine intramolekulare Alkoholabspaltung gemäss



gegenübergestellt werden. Die hierzu notwendige Bildung von $\cdot\text{PH}^+$ ist aber unwahrscheinlich.

Allgemein lässt sich sagen, dass die elementhomologen Verbindungen des Hydroxylamins oder seiner O-Alkylderivate beim Phosphor nicht stabil sind. Die Monooxyphosphine $(\text{RO})\text{PH}_2$ gehen unter Abspaltung von Alkohol in polymeren Phosphorwasserstoff $(\text{PH})_x$ über.

Die Untersuchungen der Reaktion zwischen Lithiumhydrid und Phosphor-oxy-bromid (50) zwingen zur Annahme, dass sich das bisher unbekannte Phosphinoxid PH_3O in seiner tautomeren Form PH_2OH unter Wasserabspaltung ebenfalls zum polymeren Phosphorwasserstoff $(\text{PH})_x$ kondensiert (vgl. S. 58 ff.)

IV. Umsetzung der Oxyphosphin-borine $(\text{RO})_n\text{PH}_{3-n} \cdot \text{BH}_3$ mit Säuren

1. Umsetzung von Diphenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ mit BF_3

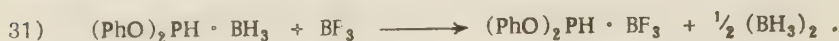
Durch Einwirkung einer stärkeren Lewis-Säure als BH_3 auf das Diphenoxyphosphin-borin sollte Diboran freigesetzt und das 'Salz' dieser Lewis-Säure in

+) Das Molekül PH ist in Spektren von Phosphordampf und Wasserstoff nachgewiesen worden:

Van WAZER, Phosphorus and its Compounds, S. 179, Interscience Publishers, New York 1958.

Form des Addukts an das Diphenoxyphosphin gebildet werden. Der vierbindige Zustand des Phosphors bleibt dabei erhalten.

Die Einwirkung von BF_3 führte nicht zu der erwarteten Verdrängungsreaktion (Versuch 41):



Das eingesetzte Diphenoxyphosphin-borin konnte nach Abdestillieren des BF_3 -Ätherats wieder quantitativ zurückgewonnen werden. Seine Identität wurde durch den Schmelzpunkt (bei 47°C) nachgewiesen.

Aus dem Versuchsergebnis lässt sich schliessen, dass BH_3 gegenüber Diphenoxyphosphin eine stärkere Lewis-Säure ist als BF_3 :



Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der auf Seite 49 beschriebenen Verdrängungsreaktion des BF_3 durch BH_3 aus einem Addukt mit Trimethylphosphin. Obwohl am BF_3 eine Verstärkung der Akzeptoreigenschaft durch den elektronenabziehenden Effekt der stark elektronegativen Fluoratome eintritt, erweist sich dies bei den III-bindigen Phosphorderivaten nicht mehr als massgebend. Gegenüber III-bindigem Phosphor ist BH_3 eine stärkere Lewissäure als BF_3 ⁺).

2. Umsetzung von Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit Jodwasserstoff

Nachdem die Oxyphosphine bisher nur in Form ihrer BH_3 -Additionsprodukte bekannt waren, wurde versucht, sie in die Phosphoniumsalze einbasiger Säuren überzuführen. Wasserfreie Säuren HX reagieren mit Lewis-Säuren im allgemeinen unter Bildung komplexer Säuren $\text{H}(\text{L}_5\text{X})$. Da es nicht möglich war, die BF_3 -Addukte der Oxyphosphine zu gewinnen und aus diesen mit Fluorwasserstoffsäure die Phosphoniumsalze der Fluoborsäure $\text{H}(\text{BF}_4)$ herzustellen, wurde versucht, durch Einwirkung wasserfreien Jodwasserstoffs auf Äthoxyphosphin-borin direkt zum Äthoxyphosphonium-jodid zu gelangen:



Die Reaktion (Versuch 42) verlief sehr unübersichtlich und führte unter starker H_2 -Entwicklung zur Zerstörung des ganzen Moleküls. Als flüchtige Reaktionsprodukte konnten $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und PH_4J nachgewiesen werden.

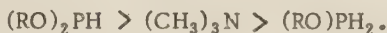
⁺) Das erklärt auch die Nichtexistenz von $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BF}_3$ (H. S. BOOTH und J. H. WALKUP, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943), 2334) im Vergleich zum bekannten Addukt $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ (32).

V. Stabilität der Oxyphosphin-borine $(RO)_nPH_{3-n} \cdot BH_3$

Aus den chemischen Eigenschaften der Oxyphosphin-borine und den Ergebnissen der mit Trimethylamin und Bortrifluorid durchgeführten Verdrängungsreaktionen ergibt sich ein qualitativer Überblick über die relative Stabilität ihrer BH_3 -Addukte. Da die Stabilität eines BH_3 -Addukts grösstenteils von der 'Basizität' der im Molekül enthaltenen Lewis-Base gegenüber BH_3 abhängt, lässt sich die 'Basizität' von $(RO)PH_2$ und $(RO)_2PH$ mit anderen Lewis-Basen vergleichen.

Aus den experimentellen Ergebnissen können für die Betrachtung der relativen Stabilität folgende vier Faktoren entnommen werden:

- a) Die 'Basizität' von Trimethylamin gegenüber BH_3 liegt zwischen der von $(RO)_2PH$ und $(RO)PH_2$



Vergleicht man diese Reihe mit den Trimethylverbindungen der V. Hauptgruppe (s. S. 49), so findet man, dass die 'Basizität' von $(RO)_2PH$ in der Grössenordnung von $(CH_3)_3P$ liegt und die von $(RO)PH_2$ etwas geringer ist als beim $(CH_3)_3As$.

- b) Wird im Molekül des PH_3 Wasserstoff durch RO-Gruppen ersetzt, so nimmt die 'Basizität' der entstandenen Lewis-Base mit der Anzahl der RO-Gruppen zu



(Alle vier Additionsprodukte mit BH_3 sind jetzt bekannt).

- c) BH_3 erweist sich bei den Oxyphosphinen $(RO)PH_2$ und $(RO)_2PH$ im Vergleich zu BF_3 als stärkere Lewis-Säure:



- d) Eine Phenoxy-Gruppe anstelle einer Alkoxy-Gruppe vermindert die Stabilität des Addukts:



Dieser Effekt ist aber beim Diphenoxyphosphin-borin $(C_6H_5O)_2PH \cdot BH_3$ nicht mehr nachzuweisen.

*) Das Addukt $(RO)_3P \cdot BH_3$ ist nach einer privaten Mitteilung von E. WIBERG und R. MIKULASCHEK dargestellt worden. Nach obiger Reihe ist im Vergleich zu $(RO)_2PH \cdot BH_3$ eine Zunahme der Stabilität zu erwarten, soweit dies überhaupt noch möglich ist.

Es ist daraus ersichtlich, dass die Stabilität der Oxyphosphin-borine massgeblich durch zwei Effekte beeinflusst wird:

Die RO-Gruppe übt auf den Phosphor im III-bindigen Zustand einen die 'Basizität' erhöhenden Einfluss aus. Ein weiterer positiver Effekt wird durch die BH_3 -Gruppe hervorgerufen.

Beide Einflüsse erfordern eine theoretische Erklärung, da sie den Effekten entgegengerichtet sind, die erfahrungsgemäss anzunehmen sind. Wegen der grösseren Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zum Phosphor wird ein induktiver Effekt in Richtung einer Positivierung des Phosphoratoms erwartet. Damit wäre eine Verminderung der 'Basizität' des Phosphoratoms verbunden. Im Bortrifluorid muss die Akzeptoreigenschaft des Bors durch den induktiven Effekt der stark elektronegativen Fluoratome erhöht werden. Es wäre zu erwarten, dass BF_3 auch gegenüber III-bindigem Phosphor eine stärkere Lewis-Säure darstellt als BH_3 .

In der Literatur finden sich Beispiele dafür, dass die Elektronendichte an einem stark elektronegativen Atom durch eine Bindung mit einem elektropositiven vermindert wird. Es tritt scheinbar ein umgekehrter induktiver Effekt auf. Beispielsweise wirken SiH_3 -Gruppen als Elektronenakzeptoren. In den Verbindungen (SiH_3)₃N¹), S(SiH_3)₂²), und N₂(SiH_3)₄³) wird eine deutliche Verminderung der Basizität von Stickstoff und Schwefel beobachtet.

Theoretische Betrachtungen (51) ergaben, dass sich auch d-orbitals von Atomen an chemischen Bindungen beteiligen können. Für die hier interessierenden Fälle wird die Möglichkeit einer neben der normalen σ -Bindung zusätzlichen π -Bindung zwischen den leeren d-orbitals des einen und den vollen p-orbitals des anderen an der Bindung beteiligten Atoms postuliert. Die Bindungsenergie und die geometrische Struktur wird dabei grösstenteils durch die σ -Bindungen der Grundstruktur bestimmt. Die d_π - p_π 'dative bond' überlagert sich nur der Grundstruktur. Qualitativer Aufschluss über die Möglichkeit einer solchen d_π - p_π 'dative bond' wird durch die Überlappungsintegrale erhalten. Es folgt, dass die d_π - p_π Bindung umso ausgeprägter wird, je elektronegativer das Atom mit dem vollen p-Zustand ist, weil die Effektivladung am Akzeptoratom (52) in die Berechnung eingeht. Die induktive Bildung einer positiven Ladung begünstigt die d_π - p_π 'dative bond'.

Die freien d-Zustände am Phosphor ermöglichen die Ausbildung von d_π - p_π 'dative bonds', wofür sogar experimentelle Nachweise erbracht werden konnten (53). Im III-bindigen Zustand ergibt sich beim neutralen Phosphoratom ein verschwindend kleines Überlappungsintegral (54). Erst wenn stark elektronegative Substituenten, die dem Phosphoratom eine positive Ladung induzieren, oder der

¹) A. Stock, Ber. 58 B (1921), 740.

²) H. J. Emeleus et al., J. Inorg. Nuclear Chem. 1 (1955), 191.

³) B. J. Aylett, J. Inorg. Nuclear Chem. 2 (1956), 325.

vierbindige Zustand mit einer formalen positiven Ladung am Phosphor vorhanden sind, ergibt sich eine grosse Überlappung und damit die Ausbildung einer starken $d_{\pi}-p_{\pi}$ 'dative bond' (55).

Die besondere Stabilität der Methylphosphin-borine wird durch Annahme einer π 'dative bond' zwischen den 3d- und sogar 4s-Zuständen des Phosphoratoms und den B-H-Hydridbindungen erklärt (24). Dadurch wird die Elektronendichte am Hydridwasserstoff vermindert und die Solvolyseempfindlichkeit herabgesetzt. Eine $d_{\pi}-p_{\pi}$ 'dative bond' führt weiterhin zu einer Verstärkung der normalen σ -Bindung zwischen Bor und Phosphor. Dieser Effekt kann massgebend dafür sein, dass BH_3 gegenüber III-bindigem Phosphor eine stärkere Lewis-Säure darstellt als BF_3 . Die Wirksamkeit der 'dative bond' ist grösser als die Erhöhung der Akzeptoreigenschaft des Bors im BF_3 durch die elektronegativen Fluoratomte.

Für die Stabilität der BH_3 -Additionsverbindungen $(RO)PH_2 \cdot BH_3$ und $(RO)_2PH \cdot BH_3$ kann die Annahme einer 'dative bond' zwischen den 3d-Zuständen des Phosphors und den B-H-Bindungen nicht allein massgebend sein, da die Stabilität offensichtlich von der Anzahl der RO-Gruppen im Molekül abhängt. Zur Erklärung des Einflusses der RO-Gruppen auf die 'Basizität' des Phosphoratoms wird angenommen, dass sich zwischen den nicht an Bindungen beteiligten p-Elektronen der Sauerstoffatome und den d-Zuständen am Phosphor $d_{\pi}-p_{\pi}$ 'dative bonds' ausbilden. Diese werden durch die formale positive Ladung des quaternären

Phosphors stark begünstigt.

Die dadurch zunehmende Elektronendichte erhöht die 'Basizität' des Phosphoratoms. Nebenstehende Abbildung versucht eine schematische Darstellung einer $d_{\pi}-p_{\pi}$ 'dative bond'. Es handelt sich um die Überlappung eines p-Zustandes und eines d-Zustandes ($m = +1$ oder $m = -1$). Das dreidimensionale Modell erhält man durch Rotation der Figuren um die vertikalen Achsen.

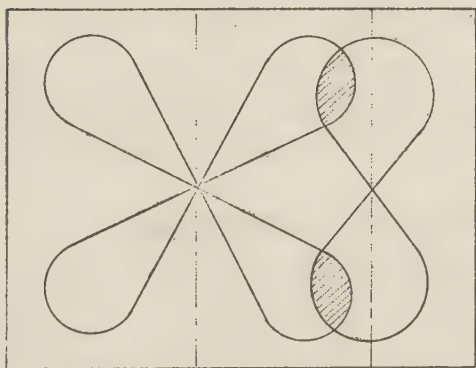


Abb. 10

VI. Zusammenfassung

Eine Verdrängung der Oxyphosphine $(RO)PH_2$ und $(RO)_2PH$ aus ihren BH_3 -Additionsprodukten durch die Lewis-Base Trimethylamin ist nur bei den Mono-oxyphosphinen $(RO)PH_2$ gelungen. Die Dioxypophosphine $(RO)_2PH$ sind in den 'Salzen' mit der Lewis-Säure BH_3 so starke 'Basen', dass eine Verdrängungsreaktion mit Trimethylamin nicht eintritt. In einer Skala der relativen Basizität von Lewis-Basen gegenüber BH_3 kommen die Dioxypophosphine zusammen mit Trimethylphosphin vor der Base Trimethylamin.

Versuche, die BH_3 -Addukte durch BF_3 in die 'Salze' der Lewis-Säure BF_3 überzuführen, scheiterten an der gegenüber BH_3 zu geringen Acidität der Lewis-Säure BF_3 . Eine Erklärung für diesen Effekt wird gegeben.

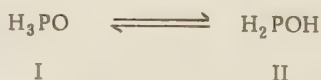
Obwohl es gelungen ist, die Monooxyphosphine $(RO)PH_2$ freizusetzen, konnten diese Verbindungen nicht in Substanz isoliert werden. Sie zersetzen sich schon bei $-10^\circ C$ unter intermolekularer Abspaltung von Alkohol und Kondensation zu polymerem Phosphorwasserstoff $(PH)_x$. Eine Stabilisierung wird anscheinend durch Ausbildung quarternärer Strukturen wie etwa der Bildung von BH_3 -Addukten erreicht. Es liegt nahe, dass sich diese Verbindungen auch als Phosphoniumsalze $(RO)PH_3^+X^-$ einer starken Säure HX stabilisieren lassen.

Es wird versucht, für die Stabilität der BH_3 -Addukte $(RO)PH_2 \cdot BH_3$ und $(RO)_2PH \cdot BH_3$ eine theoretische Erklärung zu finden. Als massgebend für die Stabilität werden zwei Einflüsse betrachtet:

1. Bildung einer π - 'dative bond' zwischen den B-H-Bindungen und den 3d- oder 4s-orbitals am Phosphor.
2. Erhöhung der Elektronendichte am Phosphor durch Bildung von $d\pi$ - $p\pi$ 'dative bonds' zwischen den 3d-Zuständen am Phosphor und den 2p-Zuständen der Sauerstoffatome.

E. Versuche zur Darstellung eines Phosphinoxyds OPH_3

Unsere bisherigen Versuche zielten darauf hinaus, durch Blockierung des 'prototropen' Gleichgewichts



das Phosphinoxyd mittels Substitution von OH durch OR in Form seiner III-bindigen O-Alkyl- bzw. O-Arylderivate (Form II) zu erhalten. Da freie OH-Gruppen an einem III-bindigen Phosphoratom nicht beständig sind (vgl. S. 3 ff.), kann für den Grundkörper Phosphinoxyd, abgesehen von einem verschwindend kleinen

Gleichgewichtsanteil II, die IV-bindige Form H_3PO (I) erwartet werden.

Derivate des Phosphinoxyds PH_3O ergeben sich bei Substitution der Wasserstoffatome durch organische Reste R. In der Reihe

H_3PO	RH_2PO	R_2HPO	R_3PO^+
III	IV	V	VI

sind bisher die Verbindungsklassen V (56) (57) und VI bekannt.

Da das Phosphinoxyd $PH_3O \rightleftharpoons PH_2(OH)$ sich wahrscheinlich ebenfalls wie sein Methylderivat $PH_2(OMe)$ (vgl. S. 53) bei höheren Temperaturen zersetzt, war seine Stabilisierung nur bei Reaktionen zu erwarten, bei denen die Darstellung des Phosphinoxyds bei sehr tiefen Temperaturen vorgenommen werden kann. Als geeignetste Möglichkeit erschien uns auch hier die Hydrierung von Phosphor-oxy-Verbindungen mit Metallhydriden.

I. Umsetzung von Phosphor-oxy-halogeniden OPX_3 mit Metallhydriden

1. Reaktion von Phosphor-oxy-chlorid $OPCl_3$ mit Lithiumalanat

Die hohe Reaktionsfähigkeit des Phosphor-oxy-chlorids gegenüber Lithiumalanat erlaubte eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf $-110^\circ C$. Diese Umsetzungen waren von einer Wasserstoffentwicklung begleitet, die auf eine Reduktion zum Phosphin zurückzuführen ist nach der allgemeinen Gleichung



(me = Li = Al/3). Der theoretisch als Primärprodukt mögliche Phosphor(V)-wasserstoff PH_5 ist nicht existenzfähig (42) und zerfällt in Phosphin und Wasserstoff.

Eine Zugabe von Lithiumalanat im stöchiometrischen Verhältnis $OPCl_3 : H^- = 1 : 5$ ($OPCl_3 : LiAlH_4 = 4 : 5$) hat eine Bildung von Phosphin zur Folge, die fast ganz dem eingesetzten $OPCl_3$ entspricht. Die Differenz zwischen PH_3 gef. und $OPCl_3$ eing. ist auf eine Nebenreaktion zurückzuführen, die unter Wasserstoffentwicklung zu einem festen Phosphorwasserstoff im Rückstand führt. $PH_3 \rightarrow \frac{1}{2}x(PH)_x + H_2$. Diese Nebenreaktion ist auch bei der Reduktion von Phosphor(III)-chlorid mit Lithiumalanat zu beobachten, wodurch die Phosphinausbeute trotz eines Überschusses von Lithiumalanat immer unter die quantitativ mögliche Grenze verschoben wurde (50).

+) Tertiäre Phosphinoxyde R_3PO sind in grosser Zahl als sehr stabile Verbindungen in der Literatur beschrieben. Eine Zusammenstellung findet sich bei G. M. KOSOLAPOFF (5).

Bei der Reaktion mit Phosphor-oxy-chlorid gilt:



(alle Werte in mMol); d.h.: was an H_2 über Gleichung 33 hinaus entwickelt wird, fehlt als äquimolare Menge PH_3 , woraus hervorgeht, dass anstelle von PH_3 teilweise $(\text{PH})_x + \text{H}_2$ auftritt.

Durch eine Unterschreitung der Zugabe von Lithiumalanat unter das Verhältnis $\text{OPCl}_3 : \text{H}^- = 1 : 5$ kann die Bildung von Phosphin nicht verhindert werden. Daraus lässt sich schliessen, dass die Reduktion der PO-Gruppe etwa mit derselben Geschwindigkeit erfolgt wie die Hydrierung der P-Cl-Bindung.

Die Tabelle zeigt die bei den verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen $\text{OPCl}_3 : \text{H}^-$ gefundenen Mengen Phosphin und Wasserstoff:

Vers. Nr.	OPCl_3 mMol	LiAlH_4 mMol	Verhältnis $\text{OPCl}_3 : \text{H}^-$	mMol PH_3 (maximal möglich)	mMol PH_3 (gefunden)	mMol H_2 (gefunden)
43	8.19	10.1	1 : 5	8.08	7.86	8.52
44	9.02	6.8	1 : 3	5.44	3.81	3.50
45	6.31	1.6	1 : 1	1.28	0.25	0.33
46	8.54	5.3	1 : 2.5	4.24	2.54	2.63

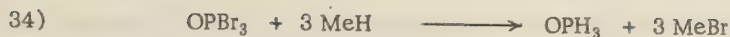
Die Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid mit Lithiumalanat führt demnach bei jedem gewählten stöchiometrischen Verhältnis der beiden Reaktionspartner zur Bildung von Phosphin.

Phosphinoxid PH_3O wird durch eine Reduktion von Phosphor-oxy-chlorid mit Lithiumalanat nicht erhalten.

2. Reaktion von Phosphor-oxy-bromid OPBr_3 mit Lithiumalanat

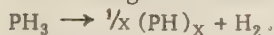
Wegen der höheren Reaktionsfähigkeit der P-Br-Bindung gegenüber Lithiumalanat sollte beim Phosphor-oxy-bromid die Reduktion zum Phosphin zurückgedrängt werden, da das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der Reduktion der PO-Gruppe und der Hydrierung der P-Br-Bindung zu Gunsten der letzteren verschoben ist.

Die Erwartungen wurden nicht in vollem Masse erfüllt. Zwar war die Bildung von Phosphin immer etwas geringer im Vergleich zum Phosphor-oxy-chlorid, aber eine Reaktion, die quantitativ nach



verläuft, trat nicht ein.

Beim stöchiometrischen Verhältnis $\text{OPBr}_3 : \text{H}^- = 1 : 5$ ist die Bildung von Phosphin maximal. Die Differenz zu der quantitativ möglichen Menge Phosphin, bezogen auf das eingesetzte Phosphor-oxy-bromid, ist wie beim Phosphor-oxy-chlorid auf eine Nebenreaktion zurückzuführen, die unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von festem Phosphor(I)-wasserstoff im Rückstand abläuft:



Dafür gilt wieder (vgl. S. 59 f.)

$$\text{OPBr}_3 \text{ eing.} - \text{PH}_3 \text{ gef.} = \text{H}_2 \text{ gef.} - \text{OPBr}_3 \text{ eing.} \cdot$$

In der Tabelle sind die bei verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen $\text{OPBr}_3 : \text{H}^-$ erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst:

Vers. Nr.	OPBr_3 mmol	LiAlH_4 mmol	Verhältnis $\text{OPBr}_3 : \text{H}^-$	mmol PH_3 (maximal möglich)	mmol PH_3 (gefunden)	mmol H_2 (gefunden)
47	7.42	9.3	1 : 5	7.42	6.82	8.20
48	8.61	6.4	1 : 3	5.12	2.01	2.20
49	8.43	4.2	1 : 2	3.36	0.51	0.70

Um einen besseren Vergleich der Verhältnisse beim Phosphoroxy-chlorid und beim Phosphor-oxy-bromid zu ermöglichen, seien die Tabellenwerte in einem Diagramm (Abb. 11) dargestellt. Es ergeben sich dabei Kurven, welche die Abhängigkeit des Verhältnisses $\text{PH}_3 \text{ geb.} : \text{OPX}_3$ vom stöchiometrischen Verhältnis der Reaktionspartner Phosphor-oxy-halogenid und Lithiumalanat zeigen.

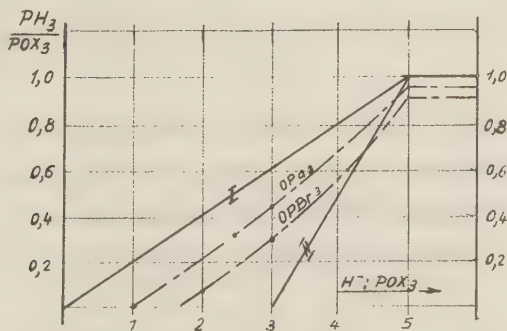


Abb. 11

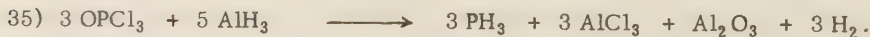
Dargestellt ist die Abhängigkeit des Verhältnisses $\text{PH}_3 \text{ gef.} : \text{OPX}_3$ (Ordinate) vom Verhältnis $\text{H}^- : \text{OPX}_3$ (Abszisse). Zur Berechnung der Werte wurden die Substanzmengen nach den beiden vorausgehenden Tabellen in mmol eingesetzt. Den beiden Kurven kann wegen der geringen Anzahl der Messpunkte und wegen der grossen Fehlerquellen der Versuche nicht der Wert einer quantitativen Aussage zugesprochen werden. Es sollen vielmehr nur grössenordnungsmässig die Abhängigkeit der PH_3 -Bildung und die Verhältnisse zwischen Phosphor-oxy-chlorid und Phosphor-oxy-bromid gezeigt werden.

Die --- Linie I gibt den Grenzwert an, der erhalten würde, wenn bei jedem stöchiometrischen Verhältnis $\text{H}^- : \text{OPX}_3$ soviel Phosphor-oxy-halogenid zu Phosphin reduziert würde, wie dem eingesetzten Lithiumalanat nach Gleichung 33) entspricht. Bei der Bildung von Phosphinoyd bis zu einem stöchiometrischen Verhältnis $\text{H}^- : \text{OPX}_3 = 3 : 1$ und Auftreten von Phosphin erst beim Überschreiten dieses Verhältnisses müsste sich die Kurve II ergeben.

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass die Bildung von Phosphin bei der Reduktion von Phosphor-oxy-bromid gegenüber Phosphor-oxy-chlorid zurückgegangen ist. Obwohl demnach die Reduktion der PO-Gruppe wegen der grösseren Reaktionsgeschwindigkeit der P-Br-Bindung etwas zurückgedrängt wurde, ist dieser Effekt nicht so gross, um die Bildung von Phosphin bis zu dem für das Phosphinoyd massgebenden Verhältnis $\text{H}^- : \text{OPBr}_3 = 3 : 1$ zu verhindern. Phosphinoyd PH_3O lässt sich durch die Reduktion von Phosphor-oxy-bromid mit Lithiumalanat bei -110°C nicht darstellen.

3. Reaktion von Phosphor-oxy-chlorid (OPCl_3) mit Aluminiumwasserstoff

Eine partielle Abschwächung der Reduktionskraft des Lithiumalanats $\text{LiAlH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$ wurde für den ihm zugrunde liegenden Aluminiumwasserstoff AlH_3 erwartet. Die Reaktion zwischen einer ätherischen Lösung von Aluminiumwasserstoff und Phosphor-oxy-chlorid im Molverhältnis 1 : 2 bei -110°C (Versuch 50) verlief ebenfalls unter Reduktion des Phosphor-oxy-chlorids zum Phosphin



Die bei der Reaktion erhaltenen Werte von Phosphin und Wasserstoff sind prozentual auf das eingesetzte Phosphor-oxy-chlorid bezogen:

Bildung von Phosphin:	92.3%
Wasserstoff	: 106.2%

Die fast quantitative Bildung von Phosphin bei der Verwendung von überschüssigem Aluminiumwasserstoff zeigt, dass auch der Aluminiumwasserstoff in der

Lage ist, die PO-Gruppe zu reduzieren. Die Reduktion liess sich nicht auf der Stufe des Phosphinoxyds festhalten. Es ergibt sich kein Unterschied zu der Reaktion des Phosphoroxy-chlorids mit Lithiumalanat.

II. Zur Frage der Existenz eines BH_3 -Addukts des Phosphinoxyds OPH_3

1. Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Lithiumboranat

a) Darstellung des Addukts $\text{PH}_3\text{O} \cdot \text{BH}_3$

Die Reaktion zwischen Lithiumboranat und Phosphoroxy-chlorid im stöchiometrischen Verhältnis 3 : 1 tritt in Äther bei -110°C ein unter Bildung eines weissen Festkörpers mit anscheinend kristalliner Struktur. Bei Erhöhung der Temperatur auf -90° bis -85°C verschwindet die weisse Substanz unter Wasserstoffentwicklung.

Ab dieser Temperatur ist die ätherische Lösung wieder klar und kein Niederschlag mehr zu bemerken. Das bei der Reaktion zwischen Lithiumboranat und Phosphor-oxy-chlorid gebildete Lithiumchlorid fällt bei diesen tiefen Temperaturen nicht aus dem Äther aus.

Der weisse Festkörper stellt das Reaktionsprodukt der Hydrierung von Phosphor-oxy-chlorid mit Lithiumboranat dar.

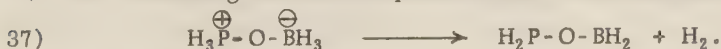
Es können dabei zwei Reaktionsschritte unterschieden werden:

α) Die Hydrierung der P-Cl-Bindung unter Bildung von Phosphinoxyd als BH_3 -Additionsprodukt



Für das Eintreten dieser Reaktion spricht das Verschwinden des bei -100°C auskristallisierten Lithiumboranats unter Bildung eines weissen, feinkristallinen Festkörpers. Auf ein BH_3 -Additionsprodukt wird auf Grund der zweiten Reaktionsstufe geschlossen.

β) Die Zersetzung des Reaktionsprodukts unter Wasserstoffentwicklung



Die Wasserstoffentwicklung kann nicht der Reduktion der PO-Gruppe zugeschrieben werden wie beim Lithiumalanat, da sich aus den flüchtigen Reaktionsprodukten Phosphin nur in untergeordneter Menge isolieren liess.

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Werte aller fassbaren Reaktionsprodukte der Gesamtreaktion:

Vers. Nr.	OPCl ₃ mmol	BH ₃ mmol	H ₂ mmol	PH ₃ mmol	P(Rückst.) mmol	LiCl mmol
51	12.23	24.50	12.34	0.34		35.85
52	10.41	20.91	10.62	0.18	10.20	30.01

Die quantitative Trennung von PH₃ und BH₃ im HV durch fraktionierte Destillation gelingt nicht. Zur quantitativen Bestimmung von Phosphin wurden alle flüchtigen Reaktionsprodukte mit abs. Methanol im HV zersetzt, wobei das BH₃ in Borsäuretrimethylester übergeführt wird. Anschliessend lässt sich PH₃ schnell quantitativ durch fraktionierte Destillation abtrennen. Das mehrmals fraktionierte PH₃ wurde gravimetrisch im Gaskölbchen bestimmt.

Die Reaktionsprodukte stehen zum eingesetzten Phosphor-oxychlorid in folgenden Verhältnissen:

$$\alpha) \text{OPCl}_3 : \text{LiCl}_{\text{gef.}} = 1 : 2.93$$

$$\beta) \text{OPCl}_3 : \text{BH}_3_{\text{gef.}} = 1 : 2.00$$

$$\gamma) \text{OPCl}_3 : \text{H}_2_{\text{gef.}} = 1 : 1.01$$

$$\delta) \text{OPCl}_3 : \text{P(Rückst.)} = 1 : 0.98$$

Die Bildung des Phosphinoxyds wird durch α) bewiesen, da das Verhältnis mit dem nach Gleichung 36) geforderten übereinstimmt. Die Bildung von Lithiumchlorid auf einem anderen Weg als der Reduktion der P-Cl-Bindung durch LiBH₄ ist nicht möglich, da Diboran selbst mit OPCl₃ nicht reagiert (vgl. S. 72).

Für die Bildung eines BH₃-Additionsprodukts H₃PO·BH₃ und seine Zersetzung nach Gleichung 37) spricht, dass nur zwei Mol BH₃ gefunden wurden (β) und das Verhältnis von Wasserstoff zu verbrauchtem Diboran 1 : 1 ist (γ).

Das Verhältnis des gefundenen Wasserstoffs zum eingesetzten Phosphor-oxychlorid (γ) unterscheidet sich grundlegend von dem, das bei der Reduktion mit Lithiumalanat gefunden wurde. Während dort eine quantitative Wasserstoffentwicklung erst bei einem stöchiometrischen Verhältnis OPCl₃ : H⁻ = 1 : 5 der Reaktionspartner auftrat, ist diese hier schon bei einem Verhältnis 1:3 der Reaktionspartner Phosphor-oxy-chlorid und Lithiumboranat quantitativ. Dies spricht ebenfalls gegen die Annahme, dass die Wasserstoffentwicklung auf eine Reduktion der PO-Gruppe gemäss



zurückzuführen ist.

Umsetzungen von Lithiumboranat mit Phosphor-oxy-chlorid bei einem geringeren stöchiometrischen Verhältnis $\text{LiBH}_4 : \text{OPCl}_3$ als 3 : 1 verlaufen oberhalb -80°C ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung. Interessanterweise entspricht die dabei gefundene Menge Wasserstoff immer der Hälfte des eingesetzten Lithiumboranats, wenn das stöchiometrische Molverhältnis zwischen Lithiumboranat und Phosphor-oxy-chlorid nicht grösser als 1 : 1 gewählt wird. Bei grösserem Molverhältnis $\text{LiBH}_4 : \text{OPCl}_3$ wird die Wasserstoffmenge geringer als die Hälfte des eingesetzten Lithiumboranats:

Vers. Nr.	OPCl_3 mmol	LiBH_4 mmol	Molverhältnis $\text{LiBH}_4 / \text{OPCl}_3$	H_2 mmol	BH_3 mmol
53	8.67	8.24	0.95 : 1	4.05	4.24
54	10.54	6.01	0.55 : 1	2.99	3.03
55	11.33	2.27	0.20 : 1	1.13	1.15
56	5.64	10.72	1.90 : 1	4.58	5.92

Diesen Werten der Tabelle entspricht das Diagramm Abb. 12

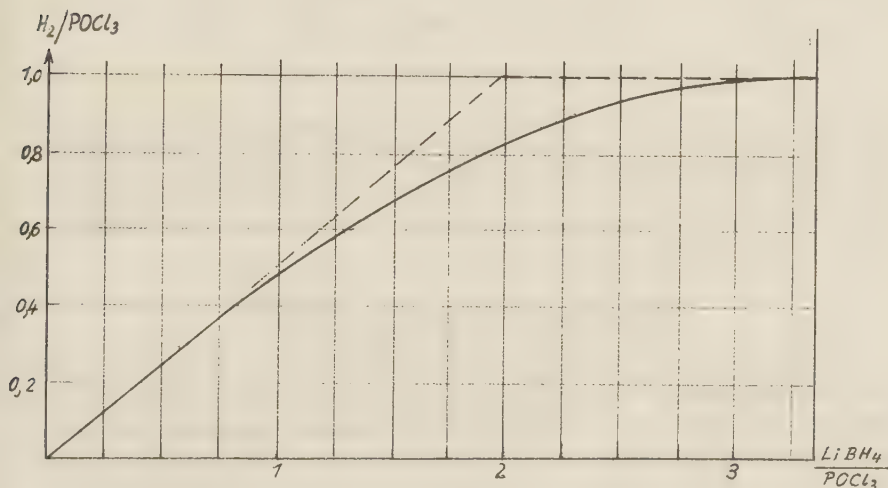


Abb. 12

Dargestellt ist die Abhängigkeit des Verhältnisses $H_2 : OPCl_3$ (Ordinatenwert) vom Verhältnis $LiBH_4 : OPCl_3$ (Abszissenwert). Die sich dabei ergebende Kurve stellt bis etwa zum Verhältnis von $LiBH_4 : OPCl_3 = 1 : 1$ eine Gerade mit der Steigung 0.5 dar. Dies entspricht einer Wasserstoffmenge, die halb so gross ist wie die des eingesetzten Lithiumboranats. Der weitere Kurvenverlauf nähert sich dem Grenzwert der Wasserstoffentwicklung $H_2 : OPCl_3 = 1$, den er bei einem Verhältnis $LiBH_4 : OPCl_3 = 3 : 1$ erreicht. Die gestrichelte Linie stellt die theoretische Fortsetzung des ersten Kurvenabschnitts dar. Sie erreicht den Grenzwert der Wasserstoffentwicklung bei einem Verhältnis $LiBH_4 : OPCl_3 = 2 : 1$.

In Zusammenhang mit den Diboranwerten der Tabelle ist dafür nur eine Erklärung möglich, wenn man annimmt, dass ein Molekül $OPCl_3$ gleichzeitig mit zwei Lithiumboranat-Molekülen reagiert. Da pro Mol $OPCl_3$ unabhängig vom Hydrierungsgrad nur ein Mol Wasserstoff auftreten kann ($HCl_2POBH_3 \rightarrow Cl_2POBH_2 + H_2$; $H_2ClPOBH_3 \rightarrow HClPOBH_2 + H_2$; $H_3POBH_3 \rightarrow H_2POBH_2 + H_2$), ergibt sich $H_2 \text{ gef. } = \frac{1}{2} LiBH_4$.

Da ein Dreierstoss sehr unwahrscheinlich ist und niemals, wie es hier gefordert werden müsste, quantitativ ablaufen könnte, ist dieser Effekt nur zu erreichen, wenn man dem Lithiumboranat in entsprechend konzentrierter ätherischer Lösung die Struktur eines Autokomplexes der Form $Li[Li(BH_4)_2]$ zuordnet [†]):



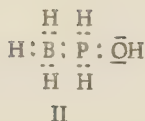
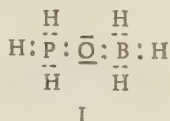
In Übereinstimmung mit dieser Gleichung wird auf 2 $LiBH_4$ 1 Mol H_2 und 1 Mol BH_3 frei (s. Tabelle). Mit wachsendem $LiBH_4 : OPCl_3$ -Verhältnis erfolgt zunehmende Hydrierung des $OPCl_3$ zur Stufe OPH_3 , bis schliesslich beim stöchiometrischen Molverhältnis 3 : 1 gemäss Gleichung 36) und 37) auf 3 Mol $LiBH_4$ 1 Mol H_2 und 2 Mol BH_3 gebildet werden.

b) Struktur des Addukts $PH_3O \cdot BH_3$

Nach den vorliegenden Untersuchungen ist anzunehmen, dass sich bei der Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid mit Lithiumboranat bei $-110^\circ C$ ein Additionsprodukt von BH_3 an das entstandene Phosphinoxid bildet. Wegen der grossen Tendenz zur Wasserstoffabspaltung konnte es nicht in Substanz erhalten werden.

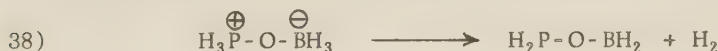
[†]) Nach einer bisher unveröffentlichten, privaten Mitteilung von E. WIBERG, H. NÖTH und H. WINTER sprechen die Ergebnisse der Messung der Überführungszahl von Lithiumboranat ebenfalls für einen Autokomplex obiger Struktur.

Von den zwei möglichen Strukturen



ist II unwahrscheinlich, weil sich bei dieser Struktur, die zu den Oxyphosphinborinen homolog ist, die enorme Tendenz zur Wasserstoffabspaltung nicht erklären liesse. Zudem müsste zur Bildung von II erst eine Umlagerung des Phosphinoxyds H_3PO in die III-bindige Form H_2POH erfolgen. Die Unbeständigkeit der Verbindung I erklärt sich leicht aus ihrer grossen Tendenz, unter Ladungsausgleich aus positivem (P) und negativem (B) Wasserstoff neutralen Wasserstoff zu bilden. Ein Analogon zu dieser Struktur stellt das BH_3 -Additionsprodukt des Triphenyl-phosphor-methylens $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus} - \text{CH}_2 - \text{BH}_3^{\ominus}$ (58) dar, wenn man nach dem GRIMMschen Hydridverschiebungssatz der Methylengruppe die Eigenschaften des Sauerstoffatoms zuschreibt. Hier ist eine Wasserstoffabspaltung wegen der vollständigen Substitution des Phosphors durch organische Reste nicht möglich.

Die Wasserstoffabspaltung des Additionsprodukts von BH_3 an das Phosphin-oxyd führt nach



zu einem polymeren Körper $(\text{H}_2\text{P} - \text{O} - \text{BH}_2)_x$, den man in Analogie zum isosteren Poly-Äthylenoxyd $(\text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2)_x$ als "Poly-Borphosphenoxyd" bezeichnen könnte.

2. Das polymere "Borphosphenoxyd" $(\text{PH}_2 - \text{O} - \text{BH}_2)_x$

a) Chemische Eigenschaften

Die polymere Verbindung $(\text{H}_2\text{P} - \text{O} - \text{BH}_2)_x$ kann als zähe, nicht kristallisierende Masse aus der ätherischen Reaktionslösung der Umsetzung von Phosphor-oxychlorid mit Lithiumboranat gewonnen werden (Versuch 51). Das erst äther-lösliche Produkt lässt sich nach Abdestillieren des Äthers nicht mehr auflösen.

Wegen der zähen Beschaffenheit der Substanz konnte nur eine Verhältnis-analyse von Phosphor, Bor und Hydridwasserstoff gemacht werden. Die Verhältnisse werden auf den Borwert bezogen.

$$\text{B} : \text{P} = 1 : 0.75$$

$$\text{B} : \text{H}_2 = 1 : 1.95$$

Zur Analyse wurde die Substanz in methanolischer Lösung in ein Bombenrohr überführt und nach Aufkondensieren von HCl im HV bei 150°C zersetzt. Die Solvolyse war quantitativ.

Der gefundene Phosphorwert des Rückstands war zu gering, wie sich in obigen Verhältniszahlen ausdrückt. Dies ist auf eine Bildung von Phosphin während der Zersetzung zurückzuführen, das im Destillat nachgewiesen werden konnte.

Die Analyse deutet ebenso wie der Reaktionsablauf auf einen Grundkörper $\text{H}_2\text{P}-\text{O}-\text{BH}_2$ hin, der sich zu einem kettenförmigen, polymeren Produkt polymerisiert



Wie schon die Analysenmethode zeigt, ist dieses Produkt gegenüber solvolysierenden Einflüssen sehr stabil. Mit Methanol tritt bei Raumtemperatur keine Wasserstoffentwicklung ein. An der Luft entzündet sich die Substanz nicht.

b) Einwirkung von Trimethylamin

Das kettenförmige Polymere $(\text{H}_2\text{P}-\text{O}-\text{BH}_2)_x$ stellt ein intermolekulares 'Salz' der bifunktionellen Verbindung $\text{H}_2\text{P}-\text{O}-\text{BH}_2$ dar. Die Funktionen der Lewis-Säure wie der Lewis-Base sitzen am gleichen Molekül. Eine intramolekulare 'Salzbildung' ist wegen der damit verknüpften Erfordernis eines dreigliedrigen Rings nicht möglich.

Die Aufspaltung des polymeren Körpers in die einzelnen Glieder durch eine Verdrängungsreaktion mit Trimethylamin nach



unter erneuter Absättigung der Lewissäurefunktion tritt nicht ein (Versuch 57).

Eine ähnliche Aufspaltung der polymeren Kette des Dimethylphosphin-borins (24) gelang ebenfalls nicht.

c) Infrarot-Spektrum

Nachdem die bisherigen Untersuchungen nur indirekte Aufschlüsse über die Struktur des polymeren Körpers zuließen, wurde versucht, die entsprechenden Gruppen direkt anhand ihrer Schwingungsbanden im Ultrarotspektrum nachzuweisen. Trotz des zähen Zustands der Substanz ergab sich ein einigermaßen aufschlussreiches Spektrum (Abb. 13).

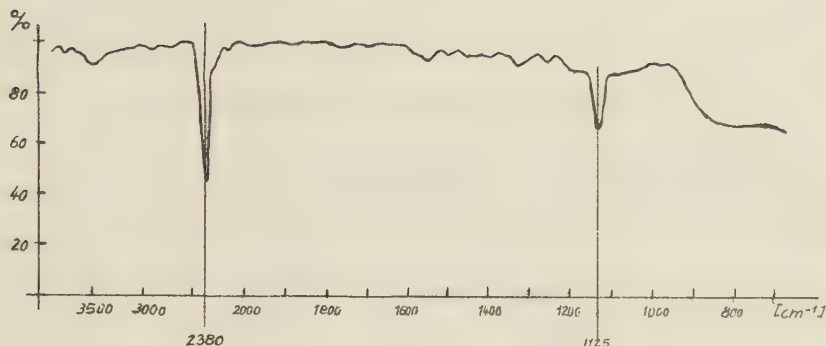


Abb. 13

Das bandenarme, in seinem langwelligen Teil diffuse Spektrum zeigt nur zwei deutliche Banden bei 2380 cm^{-1} und 1125 cm^{-1} . Beide sind Schwingungen der BH_2 -Gruppe zuzuordnen (vgl. S. 39). Die PH -Schwingung überlagert sich anscheinend wieder mit der Bande bei 2380 cm^{-1} und kann nicht aufgelöst werden. Auszuschliessen waren jedenfalls nach diesem Spektrum die Gruppen P-OH ($2700\text{--}2560\text{ cm}^{-1}$) und PO ($1300\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$). Das Spektrum ist bandenärmer als das der Dioxyposphin-borine.

Das durch die Analyse geforderte Vorliegen einer BH_2 -Gruppe ist durch das Ultrarotspektrum bestätigt worden.

III. Zusammenfassung

Die Hydrierung von Phosphor-oxy-chlorid und Phosphor-oxy-bromid mit Lithiumalanat und Aluminiumwasserstoff blieb nicht auf der Stufe des Phosphin-oxyds PH_3O stehen, sondern ging schon bei -110°C bis zum Phosphin. Unterschiede, die auf der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der P-Cl -Bindung und der P-Br -Bindung beruhten, werden diskutiert.

Die Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid mit Lithiumboranat bei -110°C läuft so ab, dass anhand der Reaktionsprodukte die Bildung eines BH_3 -Additionsprodukts des Phosphin-oxyds angenommen werden muss. Dieses kann wegen seiner grossen Tendenz Wasserstoff abzuspalten, nicht in Substanz gefasst werden. Die Wasserstoffentwicklung verläuft in einem Verhältnis $\text{OPCl}_3 : \text{H}_2 = 1 : 1$ unter

Bildung eines polymeren, wahrscheinlich kettenförmigen Körpers $(H_2POBH_2)_x$.

Bei der Untersuchung des Reaktionsablaufs der Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid mit Lithiumboranat ergaben sich Hinweise darauf, dass das Lithiumboranat in entsprechender Konzentration als Autokomplex $Li[Li(BH_4)_2]$ vorliegt.

F. Über BF_3 - und BH_3 -Addukte von Phosphor-oxy-halogeniden OPX_3

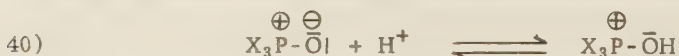
I. Basenstärke von Phosphor-oxy-Verbindungen OPX_3

Phosphor-oxy-Verbindungen der allgemeinen Formel X_3PO können als Derivate des Phosphinoxyds angesehen werden. Die Basenstärke hängt demnach nur von der Polarität des semipolar gebundenen Sauerstoffatoms ab:



Die mesomere Struktur II wird dabei umso stärker auftreten, je grösser die Elektronendichte am Phosphoratom ist, d.h. je weniger elektronegativer die Substituenten X sind.

Mit einer Protonensäure haben wir dann eine Säure-Basen-Reaktion im Sinne



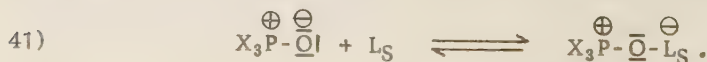
zu erwarten.

Tertiäre Phosphinoxyde R_3PO zeigten sich bei potentiometrischen Messungen so schwach basisch, dass ihre protophile Natur in wässrigem Medium nicht nachzuweisen war (59). Demnach nimmt die Basizität von den tertiären Aminoxyden zu den Phosphinoxyden hin ab:



Kinetische Untersuchungen der Basenstärke der tertiären Phosphinoxyde mittels der Methode der Methylacetat-Katalyse ergaben einen geringeren Wert der Basizität als den von Wasser (60).

Im Gegensatz zur Nichtexistenz von Salzen der Phosphor-oxy-Verbindungen mit Protonensäuren sind in der Literatur 'Salze' mit Lewis-Säuren beschrieben. Die Lewis-Säure addiert sich an das Sauerstoffatom als Träger der basischen Funktion



Mit Borhalogeniden als Lewis-Säure sind die Addukte $(\text{CH}_3)_3\text{P}^{\oplus}-\text{O}-\text{BF}_3^{\ominus}$ (61), $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3 = (\text{HO})_3\text{P}^{\oplus}-\text{O}-\text{BF}_3^{\ominus}$ (62), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{BF}_3 = \text{O}(\text{P}^{\oplus}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{BF}_3^{\ominus})_2$ (63), $\text{Cl}_3\text{P}^{\oplus}-\text{O}-\text{BCl}_3$ (64) (66) und $\text{Cl}_3\text{P}^{\oplus}-\text{O}-\text{BBr}_3$ (65) bekannt^{*)}. Dagegen ist es bisher nicht gelungen, ein BF_3 -Addukt des Phosphor-oxy-chlorids zu erhalten (66).

Additionsprodukte von BH_3 an Phosphor-oxy-Verbindungen kennt man bisher nicht.

II. Addukte von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3

1. Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit BF_3

a) unter Normaldruck

Beim Einleiten von Bortrifluoridgas in flüssiges Phosphor-oxy-chlorid bei Raumtemperatur (Versuch 58) trat Absorption von BF_3 unter Wärmeentwicklung ein. Es bildeten sich langsam bei grossem BF_3 -Überschuss schöne, weisse Kristalle eines Addukts von Bortrifluorid an das Phosphor-oxy-chlorid nach



Da das Gleichgewicht bei Raumtemperatur ganz auf der linken Seite liegt, sind diese Kristalle nur bei grossem BF_3 -Überschuss beständig und zerfallen in isoliertem Zustand in Umkehrung der Bildungsgleichung.

Damit war jedenfalls der Beweis erbracht, dass Phosphor-oxy-chlorid gegen Bortrifluorid eine geringe Donator-Eigenschaft aufweist.

b) im Bombenrohr

Phosphor-oxy-chlorid bildet mit Bortrifluorid im Bombenrohr unter einem anfänglichen BF_3 -Druck von etwa 20 atm bei Raumtemperatur quantitativ das Bortrifluorid-Addukt nach Gleichung 42) (Versuch 59). Der BF_3 -Druck im Bombenrohr ist nach Beendigung der Reaktion immer noch grösser als der entsprechende Zersetzungsdruck des Addukts, so dass das Gleichgewicht der Reaktion 42) ganz nach links verschoben wird.

Das weisse, kristalline Addukt kann durch Kühlung auf -70°C stabilisiert werden, d.h. der Zersetzungsdruck wird Null. Dadurch ist es möglich, den Reaktionsablauf auch quantitativ zu verfolgen.

^{*)} Ein zusammenfassender Bericht über die Additionsprodukte von Bortrifluorid findet sich bei

N. N. GREENWOOD, Quart. Review 8 (1954), 1.

OPCl ₃ mMol	BF ₃ (eing.) mMol	BF ₃ (gef.) mMol	BF ₃ (verbr.) mMol
11.77	36.22	24.48	11.74

Das verwendete Bortrifluorid wurde erst im HV sorgfältig fraktioniert. Nach dem Umsatz wurde überschüssiges BF₃ bei -100°C aus dem Bombenrohr abdestilliert. Die Bestimmung des eingesetzten wie des überschüssigen BF₃ erfolgte volumetrisch.

Der Verbrauch von BF₃ entspricht nach den Tabellenwerten der Gleichung 42):

$$\text{OPCl}_3 : \text{BF}_3 = 1 : 1.00.$$

Dieses Verhältnis beweist, dass sich ein Addukt der Formel $\text{Cl}_3\text{P}^{\oplus}\text{-O-BF}_3^{\ominus}$ gebildet hat. Bei Raumtemperatur bleibt dieses Addukt nur unter einem entsprechenden BF₃-Druck stabil.

Um einen quantitativen Überblick über die Stabilität des Phosphoroxychlorid-Bortrifluorid-Addukts zu gewinnen, wurde der BF₃-Druck der Zersetzungsreaktion



in einem Temperaturbereich von -30°C bis 0°C gemessen (Versuch 60). Zwischen dem BF₃-Zersetzungsdruck und der absoluten Temperatur ergab sich die Beziehung

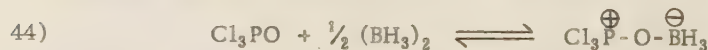
$$\log p = -\frac{3037.7}{T} + 12.774.$$

p = BF₃-Druck in mm Hg

T = Grad Kelvin

2. Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl₃ mit (BH₃)₂

Versuche, das Additionsprodukt von BH₃ an Phosphor-oxy-chlorid nach



durch direkte Umsetzung von Diboran mit Phosphor-oxy-chlorid in ätherischer Lösung darzustellen, hatten auch bei tiefen Temperaturen keinen Erfolg. Das eingesetzte Diboran konnte immer quantitativ bei der entsprechenden Reaktionstemperatur wieder durch Destillation im HV isoliert werden.

Vers.Nr.	OPCl ₃	Temp.	BH ₃ (eing.)	BH ₃ (gef.)
61	10.84	-50°	20.58	20.54
62	7.61	-70°	16.43	16.39

Diboran wurde im HV auf die ätherische Lösung des Phosphor-oxy-chlorids aufkondensiert und einige Stunden bei der entsprechenden Reaktionstemperatur gehalten. Hierbei war schon keine Abnahme des Gasdrucks im Fallenraum zu beobachten, was das Anzeichen für eine Reaktion unter Verbrauch des eingesetzten Diborans gewesen wäre. Bei der gleichen Temperatur wurde schliesslich das überschüssige Diboran mit einem Grossteil der geringen Äthermenge abdestilliert.

Das eingesetzte Diboran wurde volumetrisch, das zurückgewonnene nach Zersetzung mit Methanol massanalytisch bestimmt.

Aus Phosphor-oxy-chlorid und Diboran bildet sich sogar bei einer Temperatur von -70°C kein stabiles Additionsprodukt.

III. Darstellung eines BF₃-Addukts des Phenyl-phosphor-oxy-dichlorids OPCl₂Ph

Bei der Umsetzung von Phenyl-phosphor-oxy-dichlorid PhPCl₂O mit Bortrifluorid im Bombenrohr bei einem BF₃-Druck von etwa 20 atm bildete sich nach



das BF₃-Addukt des Phenyl-phosphor-oxy-dichlorids. Erst bei -45° tritt nach längerem Stehen die Kristallisation zu einer weissen, kristallinen Substanz ein. Diese ist dann unter dem entsprechenden BF₃-Druck auch bei Raumtemperatur stabil (Versuch 63). Durch Entfernung des überschüssigen BF₃ bei -100° im HV ist es möglich, die Reaktion quantitativ zu verfolgen.

PhPCl ₂ O mMol	BF ₃ (eing.) mMol	BF ₃ (gef.) mMol	BF ₃ (verbr.) mMol
10.84	29.60	18.28	11.02

Die Umsetzung und die Bestimmung des Bortrifluorids wurde wie bei der Reaktion mit Phosphor-oxy-chlorid (vgl. S. 71) gehandhabt.

Daraus errechnet sich ein Verhältnis



Die Reaktion zwischen Phenyl-phosphor-oxy-dichlorid und BF_3 -Gas verlief demnach unter Bildung eines Addukts nach Gleichung 45).

Um einen Vergleich der Stabilität von $\text{PhCl}_2\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{O}-\overset{\ominus}{\text{BF}}_3$ mit dem Addukt $\text{Cl}_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{O}-\overset{\ominus}{\text{BF}}_3$ anstellen zu können, wurde der BF_3 -Druck der Zersetzungsreaktion



in einem Temperaturbereich zwischen -40° bis -15°C gemessen (Versuch 64). Zwischen dem BF_3 -Zersetzungsdruck und der abs. Temperatur ergab sich die Beziehung

$$\log p = -\frac{4433,5}{T} + 19,309$$

p = BF_3 -Druck in mm Hg

T = Temperatur in Grad Kelvin

IV. Zusammenfassung

In der Reihe der Additionsverbindungen der Borhalogenide an Phosphor-oxy-Verbindungen X_3PO konnten zwei neue Glieder dargestellt werden, und zwar die sehr wenig stabilen Addukte von Bortrifluorid an das Phosphor-oxy-chlorid, $\text{Cl}_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{O}-\overset{\ominus}{\text{BF}}_3$, und an das Phenyl-phosphor-oxy-dichlorid, $\text{PhCl}_2\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{O}-\overset{\ominus}{\text{BF}}_3$. Beide Verbindungen weisen bei Raumtemperatur in Umkehrung der Bildungsgleichung einen hohen BF_3 -Zersetzungsdruck auf.

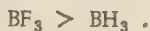
Mit dem Addukt $\text{Cl}_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\text{O}-\overset{\ominus}{\text{BF}}_3$ sind jetzt drei Additionsprodukte der Borhalogenide mit Phosphor-oxy-chlorid bekannt. Bortrichlorid und Bortribromid bilden ebenfalls Addukte. Ein qualitativer Vergleich ihrer Stabilität führt zu einer Reihe der Lewisäurestärke der Borhalogenide:



in der Bortrifluorid als schwächste Lewis-Säure erscheint. Dieser Effekt ist durch elektronentheoretische Erwägungen jedoch nicht zu erklären.

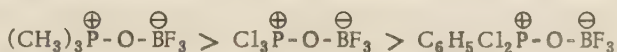
Additionsverbindungen mit Phosphor-oxy-Verbindungen sind bisher allein von den Borhalogeniden bekannt. Gegenüber den anderen Borverbindungen wird bei den Borhalogeniden die Akzeptoreigenschaft des Bors durch die elektronegativen Substituenten soweit erhöht, dass eine Adduktbildung mit dem sehr schwach basischen, semipolar gebundenen Sauerstoff der Phosphor-oxy-Verbindungen möglich wird. Es ist im Rahmen dieser Untersuchungen nicht gelungen, ein

Additionsprodukt von BH_3 an Phosphor-oxy-chlorid nachzuweisen. Demnach ist BF_3 gegenüber Phosphor-oxy-chlorid eine stärkere Lewis-Säure als BH_3 .



In diesen Addukten ist das Akzeptormolekül nicht direkt an das Phosphoratom, sondern an das semipolar gebundene Sauerstoffatom addiert. Im Vergleich mit den Oxy-phosphin-borinen fällt daher hier für das BH_3 die Möglichkeit einer π - 'dative bond' (vgl. S. 56f.) zwischen den B-H-Hydridbindungen und dem Sauerstoff weg, da beim Sauerstoff bereits alle nach dem Pauli-Prinzip möglichen Zustände durch Elektronen besetzt sind.

Weiterhin ist ein Einfluss der Substituenten auf die Basizität des semipolar gebundenen Sauerstoffatoms zu beobachten. Nach einer qualitativen Bewertung nimmt die Stabilität in der Reihe



von links nach rechts ab. Der bekannte Effekt der Erhöhung der Elektronendichte an einem Atom durch Methyl-Gruppen, wirkt sich so aus, dass das Trimethyl-phosphin-oxyd zu einem relativ guten Elektronen-Donator wird.

G. Versuche zur direkten Oxydation des Phosphins PH_3 zu Phosphinoxyd OPH_3

I. Sauerstoffaustausch zwischen Aminoxyden und III-bindigen Phosphorverbindungen

Die direkte Oxydation von Phosphin mit elementarem Sauerstoff ist bereits eingehend untersucht worden (67) (37). Es handelt sich dabei um eine Kettenreaktion, die über eine Oxydation des Wasserstoffs am Phosphor durch atomaren Sauerstoff abläuft. Die Reaktion bleibt dabei nicht auf einer bestimmten Oxydationsstufe des Phosphors stehen, sondern es werden neben Wasser die verschiedenen Sauerstoffsäuren des Phosphors gebildet (68). Wie aus dem Reaktionsmechanismus verständlich ist, kann die Oxydation von Phosphin mit Sauerstoff nicht auf der Stufe des Phosphinoxyds



festgehalten werden.

Die Übertragung von Sauerstoff auf III-bindigen Phosphor durch Amin-oxyde nach



ist von F. RAMIREZ und A. AGUIAR (69) untersucht worden. Sie erhielten bei der Umsetzung von Phosphor(III)-chlorid mit Pyridin-N-oxyd schon bei tiefen Temperaturen einen Sauerstoffaustausch zwischen Stickstoff und Phosphor unter Bildung von Pyridin und Phosphor-oxy-chlorid. Ähnliche Reaktionen treten unter anderem auch mit tertiären Phosphinen ein.

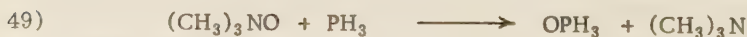
Nachdem im Phosphin ebenfalls III-bindiger Phosphor vorliegt, schien uns diese Reaktion am aussichtsreichsten für die Bildung von Phosphinoxyd. Die Tendenz des Sauerstoffaustauschs ist anscheinend auf die im Vergleich zu Stickstoff grössere Neigung des Phosphors, in V-bindige Strukturen überzugehen, zurückzuführen. Während beim Phosphor als mesomere Struktur eine Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Phosphor angenommen werden kann, ist diese beim Stickstoff wegen des Fehlens der dazu nötigen d-Zustände nicht möglich. Ein weiterer Vorteil dieser Reaktion ist, dass der Sauerstoff im Verhältnis 1 : 1 übertragen wird. Durch grossen Phosphinüberschuss sollte es daher möglich sein, die Reaktion auf der Stufe des Phosphinoxyds festzuhalten.

II. Umsetzung von Phosphin mit Aminoxyden

1. Umsetzung von Phosphin mit Trimethylaminoxyd

a) ohne Lösungsmittel

Bei der Umsetzung von Trimethylamin-oxyd mit einem grossen Überschuss von Phosphin im Bombenrohr trat keine Reaktion nach



ein (Versuch 65). Das Bombenrohr wurde von tiefen Temperaturen ausgehend langsam bis auf Raumtemperatur erwärmt und dann zwei Tage stehen gelassen.

Das eingesetzte Phosphin konnte quantitativ zurückgewonnen werden. Trimethylamin war nicht zu isolieren.

b) Wasser als Lösungsmittel

Um die Gas-Festkörper-Reaktion, die in obigem Falle vorliegt, zu umgehen, wurde als Lösungsmittel Wasser gewählt, in dem sowohl Trimethylamin-oxyd wie Phosphin (70) löslich sind.

Die Umsetzung von Trimethylamin-oxyd mit einem grossen Phosphinüberschuss (Versuch 66) im Bombenrohr führten bis Raumtemperatur zu keiner Oxydation des Phosphins. Bei dem hohen Phosphindruck bildete sich mit Wasser nur ein Phosphin-Gashydrat (71).

Das eingesetzte Phosphin konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

2. Umsetzung von Phosphin mit Pyridin-N-oxyd

Gegenüber Trimethylamin-oxyd ist Pyridin-N-oxyd bedeutend weniger stabil. Die Neigung zum Sauerstoffaustausch mit Phosphor sollte dementsprechend ansteigen.

Bei der Umsetzung von Pyridin-N-oxyd mit einem grossen Überschuss von Phosphin in Methylenchlorid als Lösungsmittel im Bombenrohr konnte bis Raumtemperatur keine Reaktion nach



beobachtet werden (Versuch 67).

Das eingesetzte Phosphin liess sich quantitativ zurückgewinnen.

Beschreibung der Versuche

A. Experimentelle Hilfsmittel

I. Apparative Anordnungen

Für den Umgang mit gasförmigen oder luftempfindlichen Substanzen, die im Hochvakuum flüchtig sind, eignet sich am besten die Arbeitsweise nach dem Hochvakuum-Verfahren von A. STOCK ⁺). Soweit möglich wurden die Umsetzungen der Reaktionspartner und die Trennung und Untersuchung der Reaktionsprodukte in der Hochvakuum-Apparatur vorgenommen. Sie diente auch grossenteils zur Reinigung und Aufbewahrung der Ausgangspräparate.

Die dazu verwendete Apparatur wurde nach den STOCKschen Angaben modifiziert und den hier entstandenen speziellen Bedürfnissen angepasst. So wurde z.B. im allgemeinen auf die Verwendung von Quecksilberventilen nach Stock verzichtet und dafür hauptsächlich Schiff'sche Hähne benutzt. Die schematische Zeichnung Abb. 14 zeigt den Aufbau der verwendeten Hochvakuum-Apparatur, die sich in drei Hauptteile, den Reaktions- oder Fallenteil, den Vorratteil und die Pumpenanlage gliedert.

Über den Fallenteil konnten mittels eines NS 14 Schliffkerns (S) und einer NS 14.5 Schliffhülse (S) die zur Reaktion benötigten Geräte, wie Reaktionskolben, Fallen, Vakuumfritten usw. bei S an die HV-Apparatur angeschlossen werden. Zur Dampfdruckmessung war ein Tensiometer TM angebaut, wozu noch ein Ausgleichsvolumen und ein Quecksilbermanometer (M) gehörte. Im Fallenteil (AF) selbst wurde die Reinigung und Trennung der Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation oder Destillation vorgenommen. Jeder der vier voneinander abtrennbaren Fallenräume (AF) war zum Zweck der Druckmessung mit einem Quecksilbermanometer (M) ausgerüstet. Über die Einzelheiten der Trennungsmethoden und Verfahren im Hochvakuum ist mehrmals berichtet worden, so dass hier nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht ⁺⁺).

Der Vorratteil diente zur Aufbewahrung gasförmiger oder im Hochvakuum leichtflüchtiger Substanzen, wie Phosphin, Diboran, Trimethylamin usw. Als Vorratsgefässe für die aufbewahrten Gase standen grosse Pfeifenkolben (VK) zur Verfügung, die über Quecksilberventile nach Stock an den Vorratteil angeschlossen waren. Entnommene Gasmengen wurden volumetrisch bestimmt, wozu ein Fingerkolben mit genau bekanntem Volumen und Quecksilbermanometer angeschlossen war. Schwerer flüchtige Flüssigkeiten waren in abnehmbare Schliffampullen (AP) mit Hähnen eindestilliert, um nach jeder Flüssigkeitsentnahme eine Wägung zu ermöglichen.

⁺) A. STOCK, 'The Hydrides of Boron and Silicon', Appendix; New York, Cornell University Press 1933.

⁺⁺) Eine eingehende Darstellung findet sich bei H. LUX, Anorgan.Chem. Experimentierkunst, Barth Verlag, Leipzig 1959.

Hochvakuum-Apparatur

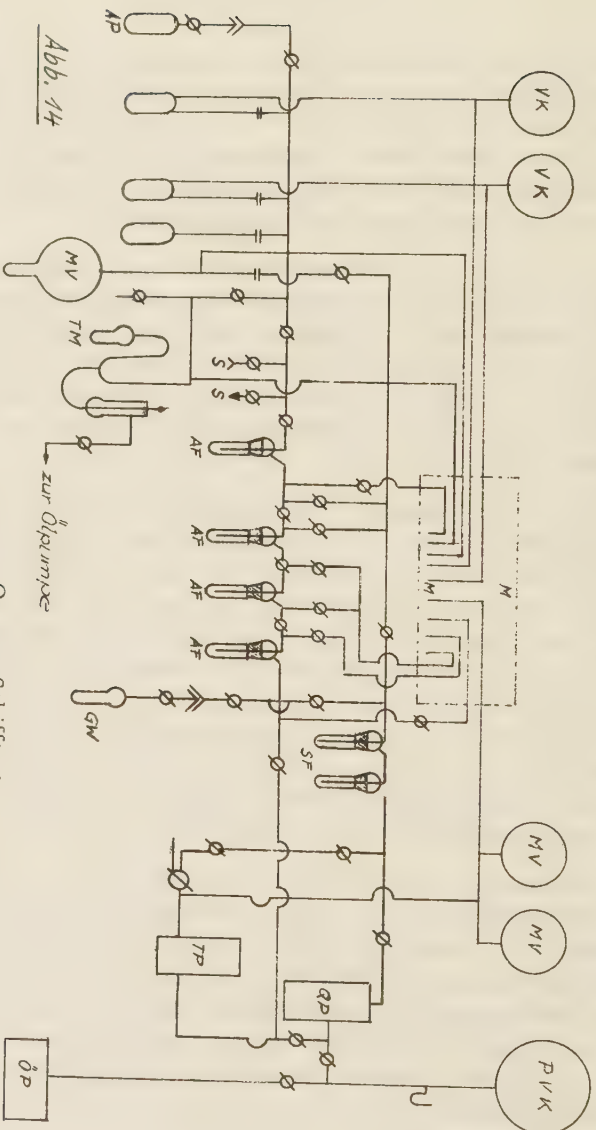


Abb. 14

AF = Ausfrierfallen
 AP = abnehm. Vorratsamp.
 GW = Gaswägekölbenchen
 M = Manometer
 MV = Messvolumen
 ÖP = Ölpumpe
 QP = Hochvakuumpumpe

O = Schiff'scher Hahn
 PVK = Pumpenvorvakuumkolben
 S = Schiffe NS 14.5
 SF = Schutzfallen
 TM = Tensiometer
 TP = Töplerpumpe
 VK = Vorratskolben
 = Stockventil

Die Pumpenanlage bestand aus einer Ölpumpe ÖP der Firma Leybold zur Erzeugung des Vorvakuum und zu Arbeiten bei Drucken um 1 mm Hg und einer Quecksilberdampf-Diffusions-Pumpe QP aus Glas mit elektrischer Beheizung derselben Firma.

An diese Pumpenanlage waren auch die verwendeten Destillationsapparaturen und Kolonnen angeschlossen, wenn eine Destillation oder Trennung unter vermindertem Druck notwendig war.

Bei einem Grossteil der durchgeführten Untersuchungen war eine Filtration unter Luftabschluss, manchmal sogar bei erniedrigter Temperatur notwendig. Dazu wurden zwei Vakuum-Fritten konstruiert, die direkt an die Hochvakuumapparatur angeschlossen werden konnten. Beide sind in Abb. 15 dargestellt. Bei der Tieftemperatur-Fritte I konnte der Frittenkörper durch ein daruntergeschobenes Kühlbad auf tiefen Temperaturen gehalten werden. Das Filtrat wurde über eine dickwandige Kapillare abgesaugt und in einer gekühlten Falle aufgefangen. Der Druck über der Fritte wurde mit sorgfältig getrocknetem Stickstoff etwas erhöht. Beim Frittenkolben II brachte man die zu filtrierende Flüssigkeit durch einfaches Drehen der ganzen Apparatur auf die Fritte. Die Flüssigkeit konnte dann leicht in die Falle abgesaugt werden.

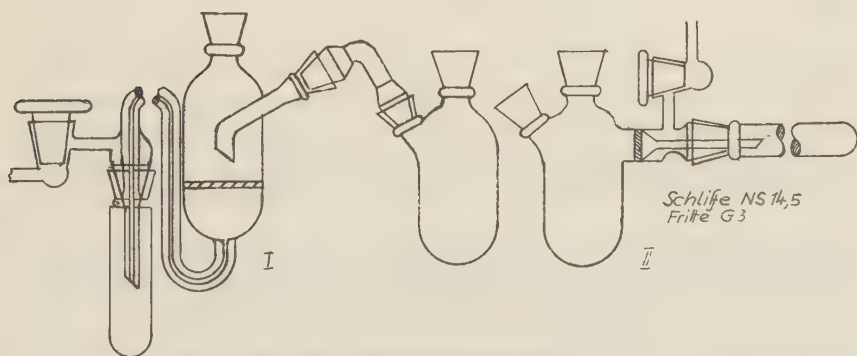


Abb. 15 Zur Filtration benutzte Apparaturen

II. Analytische Verfahren

Nachstehend sind die angewandten analytischen Verfahren in der alphabetischen Reihenfolge der zu bestimmenden Bestandteile aufgeführt.

- 1) Aluminium: Komplexometrische Bestimmung des Aluminiums in schwach ammoniakalischer Lösung ($pH = 8$) mit Komplexon ¹⁾. Rücktitration mit 0.05n Zinksulfatlösung gegen Eriochromschwarz T. Dabei gilt:
$$mMol\ Al^{3+}/ml = 2\ (ml\ Komplexon)\ (N)\ (Faktor) - (ml\ ZnSO_4)\ (N)\ (Faktor)$$
- 2) Bor: Abtrennung als Borsäureester in Gegenwart von Fluorid ²⁾ nach Zugabe von 200 mg $AlCl_3$, 30 ml Methanol und 3 ml konz. H_2SO_4 . Verseifen des Esters im Destillat durch Kochen am Rückfluss (45 Minuten) nach Zugabe von Wasser. Lösung gegen Methylorange neutralisieren und die Borsäure nach Zusatz von Mannit bis zur Sättigung mit 0.1n NaOH-Lösung titrieren.
- 3) Bromid: Bestimmung nach Volhard durch Titration mit 0.1n $AgNO_3$ -Lösung. Reduzierende Proben werden vorher in der Wärme in alkalischer Lösung unter Zugabe von einigen ml 30proz. H_2O_2 oxydiert.
- 4) Chlorid: Titration von Chlorid nach Volhard mit 0.1n $AgNO_3$ -Lösung. Stark reduzierende Proben wurden erst nach Zugabe von konz. Salpetersäure in der Wärme oxydiert. In Gegenwart Phenol-enthaltender Substanzen Oxydation in der Wärme unter Zugabe von einigen ml 30proz. H_2O_2 in alkalischer Lösung.
- 5) Freies Diboran wurde im Hochvakuum abdestilliert und mit Wasser hydrolysiert. Wenn eine Bestimmung des Verhältnisses B : H nötig war, wurde die Solvolyse mit methanolischer HCl im Hochvakuum vorgenommen und der entstandene Borsäureester abdestilliert. Die Bestimmung der nach Hydrolyse entstandenen Borsäure erfolgte wie oben unter 'Bor' angegeben.
- 6) Kohlenstoff: Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen organischer Substanzen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des hiesigen Instituts oder von A. Bernhardt Mühlheim/Ruhr durchgeführt.
- 7) Lithiumalanat: Die Gehaltsbestimmungen der Lösungen von Lithiumalanat in Äther wurden nach zwei Methoden vorgenommen. Hydrolyse einer geringen Menge Lösung mit Wasser und Titration des entstandenen Lithiumhydroxyds

¹⁾ G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Euke Verlag (1957) S. 83.

²⁾ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 13, Erg. b und S. 91, Verlag Chemie 1954.

mit 0.1n H_2SO_4 in der Wärme gegen Bromthymolblau als Indikator. Zersetzung der Lösung in der Hochvakuumapparatur mit Methanol und Bestimmung des entstandenen Wasserstoffs.

- 8) Lithiumboranat: Gehaltsbestimmung durch Hydrolyse einer abgemessenen ätherischen Lithiumboranat-Lösung mittels Wasser unter Zugabe einer eingestellten 0.1n HCl-Lösung im Überschuss. Rücktitration der 0.1n HCl-Lösung mit 0.1n NaOH-Lösung gegen Methylorange als Indikator. Anschliessende Bestimmung der Borsäure unter Zugabe von Mannit bis zur Sättigung und Titration mit 0.1n NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein als Indikator.
- 9) Lithiumhydrid: Der Gehalt ätherischer Lithiumhydrid-Suspensionen wurde, unter ständigem Rühren mit einem Magnetrührer bei der Entnahme, anhand des bei der Hydrolyse gebildeten Lithiumhydroxyds durch Titration mit 0.1n HCl-Lösung bestimmt.
- 10) Phosphin: Zur Bestimmung des bei den Versuchen entstandenen oder verwendeten Phosphins wurde die volumetrische Methode angewandt. Voraus ging jedesmal eine sorgfältige Fraktionierung des Phosphins im Hochvakuum, die zur Kontrolle der Reinheit der Fraktion mit einer Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas verbunden war.

Dabei gilt bei genau bekanntem Volumen:

$$\text{mmol PH}_3 = \frac{p \cdot v \cdot 273}{T \cdot 760 \cdot 22414}$$

p = Druck mm Hg bei Temperatur T

v = bekanntes Volumen in cm^3

T = Raumtemperatur in $^\circ\text{K}$

Geringe Mengen Phosphin wurde auch durch Auswiegen im Gasklößchen bestimmt.

- 11) Phosphor: Bestimmung von Phosphor als Ammonium-molybdat-phosphat durch direkte Wägung des erhaltenen Niederschlags. Auffüllung der die Phosphorsäure enthaltenden Lösung auf 100 ccm und Entnahme von 5 - 10 ml Lösung, je nachdem, wieviel Phosphorsäure enthalten war. Fällung mit 50 ml Fällungsreagens ¹⁾ nach Zusatz von 40 ml schwefelsäurehaltiger Salpetersäure in der Hitze. Absaugen des Niederschlags nach Stehen über Nacht in einem Glasfiliertiegel G4. Nachwaschen mit Waschflüssigkeit (20 g NH_4NO_3 in 1 l H_2O + 5 ml 20proz. HNO_3) und Trocknen nach Absaugen mit Aceton im Vakuumexsiccator.
- F = 0.014345 für Phosphor.

¹⁾ W. Fresenius u. G. Jander, Handbuch der Analytischen Chemie, V, α, β S. 32, Springer Verlag, Berlin 1951.

Organische, phosphorhaltige Substanzen wurden zur Bestimmung von Phosphor entweder einigemal mit konz. H_2SO_4 und 30proz. H_2O_2 abgeraucht oder in der Parr-Bombe mit Na_2O_2 oxydiert.

- 12) Wasserstoff: (Vgl. unter Kohlenstoff). In der Hochvakuum-Apparatur entwickelter Wasserstoff wurde durch die vor die Quecksilberpumpe geschalteten Ausfrierfallen von kondensierbaren Verunreinigungen befreit, abgetöplert und volumetrisch bestimmt. Dafür gilt die beim Phosphin angegebene Gleichung. Für genaue Messungen musste auch das Manometervolumen berücksichtigt werden.

Molekulargewichte in Benzol löslicher Verbindungen wurden vorzugsweise in einer mit Schliffen und einem elektrischen Rührer versehenen Beckmann-Apparatur nach der kryoskopischen Methode vorgenommen. Bestimmung von Molekulargewichten schwerflüchtiger, wenig in Benzol löslicher Verbindungen erfolgte nach der ebullioskopischen Methode in Äther in einer Swietoslawski-Apparatur von 20 ml Inhalt. Zu beiden Verfahren wurden nur reine, wasserfreie Lösungsmittel verwendet.

Die Molekulargewichte gasförmiger Substanzen wurden aus der Gasdichte bei Raumtemperatur nach Dumas ermittelt.

III. Ausgangspräparate

Käufliche Präparate wie BF_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, PBr_3 , POCl_3 , POBr_3 , erforderten eine sorgfältige Reinigung, die durch fraktionierte Destillation in der Hochvakuum-Apparatur oder durch Destillation über eine mit Raschig-Spiralen gefüllte, 50 cm lange Kolonne mit Dephlegmator erfolgte. Die reinen Substanzen wurden, soweit es sich um Gase handelte, im Vorratsteil der Apparatur, bei Flüssigkeiten in Ampullen aufbewahrt. Grundprinzip war die sorgfältige Vermeidung jeder nach der Reinigung eintretenden Hydrolyse. Zur Überprüfung der Reinheit erfolgte eine quantitative Analyse, eine Messung der Tension oder eine Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas bei Gasen.

Die verwendeten nicht käuflichen Präparate wurden nach den Angaben der Literatur hergestellt. Die veröffentlichten Verfahren waren mit den angegebenen Ausbeuten reproduzierbar. Besondere Sorgfalt wurde auch hier auf die Reinigung und auf die Verhinderung nachfolgender Hydrolyse bei den Halogeniden verwendet.

Nachfolgende Aufstellung gibt einen Überblick über die dargestellten Substanzen mit den entsprechenden Literaturstellen. Präparate, welche auf einem anderen Wege oder neu hergestellt wurden, werden ausführlicher behandelt.

- 1) Methoxy-phosphor-dichlorid : } Inorganic Synthesis, New York, (1958)
- 2) Äthoxy-phosphor-dichlorid : } Vol. IV S. 63
- 3) Phenoxy-phosphor-dichlorid : L. Anschütz, Ann. 239 (1887), 301
- 4) Diphenoxy-phosphor-chlorid : J. Forsmann, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 3145
- 5) Phenoxy-phosphor-dibromid : } W. Strecker u. Ch. Grossmann, Ber. 49
- 6) Diphenoxy-phosphor-bromid : } (1916), 79
- 7) Brenzcatechyl-phosphor-chlorid : L. Anschütz u. A. Brocker, Ber. 75 (1943), 222
- 8) Phosphin : G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, F. Euke Verlag, Stuttgart 1954
- 9) Jodwasserstoff : H. Grubitsch, Anorganisch-präparative Chemie Wien 1952, S. 283
- 10) Lithiumboranat : } O. Klejnot, Dissertation München 1955
- 11) Diboran : }
- 12) Natriumtrimethoxy-boranat : H. C. Brown, H. J. Schlesinger, J. Sheft I. A. Ritter, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 192
- 13) Trimethylamin-oxyd : J. Meisenheimer u. K. Bratring, Ann. 397 (1913), 284
- 14) Pyridin-oxyd : E. Ochiai, J. Org. Chem. 18 (1953), 534
- 15) Lithiumalanat : Eine ätherische Lösung von Lithiumalanat wurde durch Umsetzung einer Lithiumhydrid-Suspension mit einer solchen Menge Aluminiumchlorid in Äther hergestellt, dass die Lösung des Alanats etwa 1.0 bis 1.5molar war.

In einem 2 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler (hoher Kühler mit intensiver Kühlwirkung) und Trockenturm $P_2O_5 / CaCl_2$, Rührer mit Quecksilberschluss und Tropftrichter wurde zu diesem Zweck eine Suspension von Lithiumhydrid (8 Mol) in 800 ml Äther vorgelegt und eine Lösung von Aluminiumchlorid (1.5 Mol) in 700 ml $CaCl_2$ -getrocknetem Äther unter Rühren langsam zugetropft. Es ist darauf zu achten, dass die Reaktion sofort anspringt, was am Aufsieden des Äthers zu erkennen ist. Nach Beendigung der Reaktion lässt man absetzen und saugt die überstehende, klare, ätherische Lösung von Lithiumalanat vorsichtig mit einer Pipette und Saugball ab. Über die Gehaltsbestimmung ist unter 'Lithiumalanat' S. 82 berichtet.
- 16) Diäthoxy-phosphor-chlorid : H. G. Cook, I. D. Ilett, B. C. Saunders, G. J. Stacey, H. G. Watson, I. G. E. Wilding u. S. J. Woodcock, J. Chem. Soc. [1949], 2931
Dieses Chlorid wurde durch Einwirkung von abs. Äthylalkohol auf das Äthoxyphosphor-dichlorid in molarem Verhältnis bei tiefer Temperatur erhalten. Der bei dieser Reaktion entstehende Chlorwasserstoff wurde durch einen entsprechenden Zusatz von Dimethylanilin gebunden.

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler (Trockenturm $P_2O_5 / CaCl_2$), Rührer mit Quecksilberschluss und Tropftrichter befanden sich 277 g (1.9 Mol) Äthoxy-phosphor-dichlorid, 186 ml Dimethylanilin, das zuvor über Natrium getrocknet worden war, und ca. 500 ml trockener Petroläther als Lösungsmittel. Unter Kühlung mittels einer Eis-Kochsalzmischung auf $-10^{\circ}C$ wurden 87.5 g (1.9 Mol) abs. Äthylalkohol unter ständigem Rühren so langsam zugetropft, dass die Temperatur nicht über $-5^{\circ}C$ anstieg. Nach etwa 3 Std. war die Reaktion beendet. Die über dem Hydrochlorid stehende Lösung wurde abgezogen, das Hydrochlorid einige weitere Male mit Petroläther durch Aufrühren und Abdekantieren nachgewaschen, die so erhaltenen Lösungen vereint und am Wasserbad vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde im Vakuum (70 mm Hg) über eine 50 cm hohe, mit Raschigspiralen gefüllte Kolonne mit Dephlegmator fraktioniert. Es wurden drei Fraktionen aufgefangen, von denen die mittlere (Sdp. $51^{\circ}-52^{\circ}$ bei 70 mm Hg) Diäthoxy-phosphorchlorid war. Die Substanz wurde nochmals bei Normaldruck destilliert.

Diäthoxy-phosphor-chlorid stellt eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit dar.

Sdp. 760 mm Hg = $130 - 135^{\circ}C$ (Literatur: $143-148^{\circ}C$).

Ausbeute: 24% d.Th., bezogen auf eingesetztes Äthoxy-phosphordichlorid.

- 17) Brenzcatechino-phosphor-bromid: Dieses Bromid wurde durch Umsetzung von Brenzcatechin mit Phosphor(III)-bromid in Xylol dargestellt.

In einem 500 ml Schliffkolben wurden 55 g (0.5 Mol) Brenzcatechin in 200 ml getrocknetem Xylol suspendiert. Nach Zugabe von 135 g (0.5 Mol) Phosphor-(III)-bromid wurde auf den Reaktionskolben ein Rückflusskühler mit Trockenturm ($P_2O_5 / CaCl_2$) aufgesetzt und die Mischung am Rückfluss gekocht. Es trat heftige HBr-Entwicklung ein. Während der Reaktionszeit von ca. 5 Std. löste sich das eingesetzte Brenzcatechin vollständig auf. Nach Beendigung der HBr-Entwicklung liess man abkühlen und filtrierte wegen gebildeter gelber Körper schnell über Glaswolle ab.

Das Filtrat wurde destilliert. Nach Abziehen des Lösungsmittels Xylol unter vermindertem Druck ging die Hauptfraktion bei $65^{\circ}C / 1$ mm Hg konstant über.

Ausbeute: 55% d.Th., bezogen auf eingesetztes Brenzcatechin.

Das Brenzcatechino-phosphor-bromid stellt eine farblose, schwerflüchtige, schwer kristallisierende Flüssigkeit dar, die im Vakuum bei $65^{\circ}C$ 1 mm Hg siedet.

Durch Kühlung kann die Flüssigkeit zur Kristallisation gebracht werden.

Fp. = $+26^{\circ}C$.

18) Glykol-phosphor-chlorid: B.A. Arbuzov, Chem. Abstracts (1953), 9900 f.

Glykol-phosphor-chlorid wird durch Umsetzung von Glykol und Phosphor(III)-chlorid in Äther bei -10°C gewonnen unter Bindung der freiwerdenden HCl durch einen Zusatz von Dimethylanilin.

In einem 2 l Dreihalskolben, der mit Trockenturm ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaCl}_2$), Rührer mit Quecksilberschluss und Tropftrichter ausgerüstet war, befand sich eine Lösung von 137 g (1 Mol) Phosphor(III)-chlorid und 242 g (2 Mol) Dimethylanilin (getrocknet über Natrium) in 700 ml abs. Äther. Eine Lösung von 62 g (1 Mol) Glykol in 100 ml abs. Äther wurde unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung so langsam zugetropft, dass die Temperatur nicht über 0°C anstieg. Nach Beendigung des Umsatzes wurde das Hydrochlorid abfiltriert (unter Verwendung einer grossen Vakuumfritte) und mit einigen Portionen Äther nachgewaschen. Das so erhaltene Filtrat wurde am Wasserbad vom Äther befreit und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Die Hauptfraktion wurde anschliessend über eine kleine Kolonne fraktioniert.

Glykol-phosphor-dichlorid stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit dar. Sdp. 10 mm Hg = 41°C .

Ausbeute: 54% d.Th., bezogen auf eingesetztes Glykol.

19) Organische Lösungsmittel:

Die besondere Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Metallhydride erforderte eine sorgfältige Absolutierung der bei den Versuchen verwendeten Lösungsmittel.

Äther wurde nach Vortrocknen über Natrium in einer Umlaufapparatur über Lithiumalanat destilliert. Tetrahydrofuran wurde einer ebensolchen mit Kaliummetall beschickten Umlaufapparatur entnommen.

Andere Lösungsmittel oder Ausgangssubstanzen wurden nach den üblichen Methoden entwässert.

8. Versuche zur Darstellung von Oxyphosphinen $(RO)_nPH_3-n$

Versuch 1: Umsetzung von Phenoxy-phosphor-dibromid $(PhO)PBr_2$ mit Lithiumhydrid.

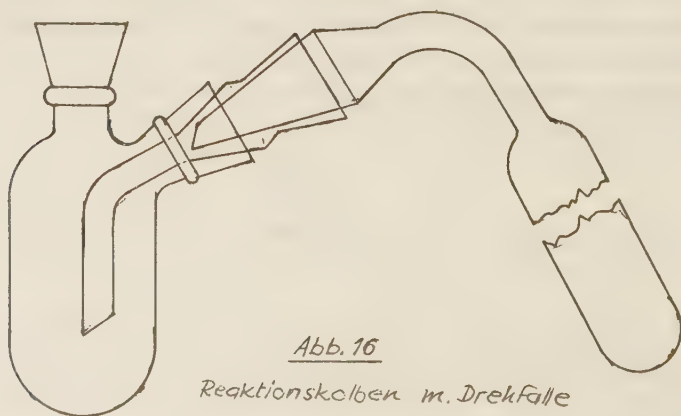
Die Reaktion zwischen Lithiumhydrid und Phenoxy-phosphor-dibromid wurde im Hochvakuum an der Stock-Apparatur vorgenommen. Um ein langsames Zutropfen der ätherischen Lösung des Bromids zur Suspension von Lithiumhydrid in Äther zu ermöglichen, war ein Reaktionskolben (250 ml) mit zwei Hälsen NS 14 5 konstruiert worden, von denen der eine direkt an die HV-Apparatur angesetzt, der andere ein Eintropfrohr mit einer drehbaren Falle trug. Aus der Drehfalle konnte die ätherische Lösung des Bromids langsam zugetropft werden.

Lithiumhydrid: 33.5 mMol in 60 ml abs. Äther.

Lithiumhydrid wurde zwei Tage in einer Kugelmühle unter Äther gemahlen. Die erhaltene Suspension wurde quantitativ auf den Lithiumhydridgehalt untersucht. Um eine möglichst homogene Suspension zu erhalten, wurde sie in einem 250 ml Kolben mit einem Magnetrührer heftig gerührt und dabei gleichzeitig mit einer Pipette eine entsprechende Menge abgenommen. Die Werte dreier Bestimmungen stimmten etwa überein und wurden gemittelt.

Suspension:	1 ml	1 ml	2 ml
Lithiumhydrid:	0.84 mMol	0.82 mMol	1.66 mMol
Lithiumhydrid-Suspension:	0.83molar		

Phenoxy-phosphor-dibromid: 1.91 g = 6.7 mMol in 30 ml abs. Äther.



Beide ätherische Lösungen wurden mit fl. Stickstoff eingefroren und dann ausgepumpt. Beim Auftauen im Hochvakuum konnten die beiden Reaktionspartner unter dem Dampfdruck von Äther umgesetzt werden. Reaktionstemperatur: -10°C (Kühlbad "Tri"/Kohlensäure). Während der Reaktion Bildung von gelben Produkten (nicht näher untersucht) im Kolben und Entwicklung von Wasserstoff.

Alle flüchtigen Produkte wurden nach der Bestimmung des Reaktionswasserstoffs im Hochvakuum abdestilliert.

Bestimmung von Wasserstoff:

$$p = 56 \text{ mm Hg, } v = 657 \text{ ml, } T = 294^{\circ}\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 2.02 \text{ mMol}}$$

Der Rückstand wurde mit Benzol ausgewaschen und abfiltriert zur Gewinnung des überschüssigen Lithiumhydrids und des gebildeten Lithiumbromids. Der gelbe Filtrationsrückstand wurde zu diesem Zweck mit Wasser vorsichtig hydrolysiert und in einem Messkolben auf 250 ml aufgefüllt.

Bestimmung von LiH als LiOH:

$$\underline{\text{LiH} = 20.92 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Lithiumbromid:

$$\underline{\text{LiBr} = 12.70 \text{ mMol}}$$

Im benzolischen Filtrat war kein Bromid nachzuweisen. Nach Abziehen des Lösungsmittels am HV konnte ein Rückstand erhalten werden, der sich nach der Destillation im HV als Phenol erwies.

Ergebnis: $(\text{PhO})\text{PBr}_2$ reagiert mit LiH unter Verbrauch von 2 Mol LiH und Bildung von 2 Mol LiBr. Als Reaktionsprodukte werden ein gelber Festkörper, wohl $(\text{PH})_x$, und Phenol gebildet: $(\text{PhO})\text{PBr}_2 + 2 \text{ LiH} \rightarrow 2 \text{ LiBr} + (\text{PhO})\text{PH}_2 (\rightarrow \text{PH} + \text{PhOH})$.

Versuch 2: Umsetzung von Brenzcatechino-phosphor-monobromid $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PBr}$ mit Lithiumhydrid

In einem 250 ml Mikrokolben wurde zu einer mit einem Magnetrührer gerührten Suspension von Lithiumhydrid in abs. Äther eine Lösung von Brenzcatechino-phosphor-monobromid in abs. Äther bei Raumtemperatur zugetropft. Lithiumhydrid: 20.7 mMol in 50 ml abs. Äther.

Die Gehaltsbestimmung der Lithiumhydrid-Suspension wurde wie bei Versuch 1) S. 88, vorgenommen.

Brenzcatechino-phosphor-monobromid: 1.58 g = 7.2 mMol.

Während der Zugabe blieb die Suspension rein weiss. Eine Reaktion konnte nicht beobachtet werden. Abfiltrieren über eine Vakuumnutsche, Untersuchung des Rückstands auf unverbrauchtes Lithiumhydrid nach Hydrolyse mit Wasser.

Bestimmung von Lithiumhydrid:

$$\text{LiH} = 20.4 \text{ mMol.}$$

$(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PBr}$ reagiert also mit LiH in Äther bei Raumtemperatur nicht.

Um die Reaktion bei höherer Temperatur vornehmen zu können, wurde in benzolischer Lösung gearbeitet. Die ätherische Suspension von Lithiumhydrid wurde zu diesem Zweck im HV vom Lösungsmittel befreit und das Lithiumhydrid erneut in Benzol suspendiert.

Lithiumhydrid: 26.4 mMol in 50 ml abs. Benzol.

Brenzcatechino-phosphor-monobromid: 1.77 g = 8.1 mMol

Langsames Zutropfen der benzolischen Lösung des Bromids bei +50°C unter Rühren mit einem Magnetrührer und Stickstoffatmosphäre.

Reaktionszeit 3 Std. Die Reaktionslösung nahm eine grünlich-gelbe Färbung an unter Bildung gelber Festkörper. Absaugen der Reaktionslösung über eine Vakuumfritte zur Bestimmung von Lithiumhydrid und Lithiumbromid im Rückstand.

Bestimmung von Lithiumhydrid:

$$\text{LiH} = 19.8 \text{ mMol}$$

Bestimmung von Lithiumbromid:

$$\text{LiBr} = 6.3 \text{ mMol.}$$

Ergebnis: Die Hydrierung von $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PBr}$ mit LiH gemäss $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PBr} + \text{LiH} \rightarrow \text{LiBr} + \langle(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PH}\rangle$ war erst zu rund 80% abgelaufen. Als Zersetzungsprodukt von $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PH}$ trat ein gelber, nicht näher untersuchter Festkörper auf.

Versuch 3: Umsetzung von Diphenoxy-phosphor-monobromid $(\text{PhO})_2\text{PBr}$ mit Lithiumhydrid

Eine benzolische Lösung von Diphenoxy-phosphor-monobromid wurde unter Stickstoff mit einer benzolischen Suspension von Lithiumhydrid am Rückfluss gekocht.

Lithiumhydrid: 24.7 mMol in 50 ml abs. Benzol.

Die Gehaltsbestimmung der Lithiumhydrid-Suspension in Äther wurde wie bei Versuch 1), S. 88, vorgenommen. Lithiumhydrid wurde dann im HV vom Äther befreit und erneut in Benzol suspendiert.

Diphenoxy-phosphor-monobromid: 2.3 g = 7.4 mMol

Reaktionszeit ca. 3 Std., Bildung gelber Festkörper.

Die Reaktionslösung wurde über eine Vakuumfritte abgesaugt und der Rückstand nach Hydrolyse mit Wasser auf Lithiumhydrid und Lithiumbromid untersucht.

Bestimmung von Lithiumhydrid:

$$\text{LiH} = 19.6 \text{ mMol}$$

Bestimmung von Lithiumbromid:

$$\text{LiBr} = 4.6 \text{ mMol.}$$

Im benzolischen Filtrat war noch unverändertes Diphenoxy-phosphor-bromid nachzuweisen.

Ergebnis: Die Reaktion $(\text{PhO})_2\text{PBr} + \text{LiH} \longrightarrow \text{LiBr} + \langle (\text{PhO})_2\text{PH} \rangle$ war erst zu rund $\frac{2}{3}$ abgelaufen. Als Zersetzungsprodukt von $(\text{PhO})_2\text{PH}$ tritt ein gelber, nicht näher untersuchter Festkörper auf.

Versuch 4: Umsetzung von Methoxy-phosphor-dichlorid $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ mit Lithiumalanat

Eine ätherische Lösung von Lithiumalanat wurde in eine sorgfältig getrocknete Reaktionsfalle einpipettiert und diese direkt über einen 14.5 NS Schliffkern an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Nach Spülung des Systems mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff[†]) wurde die ätherische Lithiumalanat-Lösung mit fl. Stickstoff eingefroren. Eine Kondensation von Feuchtigkeit war dabei im abgeschlossenen System nicht mehr zu befürchten. Anschliessend wurde ausgepumpt und das erzeugte HV mit dem Radiostaten geprüft. Das Methoxy-phosphor-dichlorid wurde einer Ampulle entnommen, die an den Vorratsteil der Hochvakuum-Apparatur angeschlossen war. Nachdem es für die folgenden Versuche von Interesse war, gleiche Mengen Methoxy-phosphor-dichlorid umzusetzen, wurde das Chlorid nicht einfach in die Reaktionsfalle einkondensiert und seine Menge durch Differenzwägung der abnehmbaren Ampulle bestimmt, sondern es wurde in einem an die Apparatur angeschlossen, kalibrierten Messröhrchen jeweils 1 ml einkondensiert und dieser in die Reaktionsfalle eindestilliert.

Auf das einkondensierte Methoxy-phosphor-dichlorid kam noch eine Schicht Äther, welcher über Lithiumalanat abdestilliert wurde. In einem Kühlbad von -100°C (Petroläther, gekühlt mit einem kupfernen Kühler voll flüssiger Luft) blieb die Reaktionsfalle mit dem Reaktionsgemisch etwa 3 Std. stehen. Nach dieser Zeit war die Wasserstoffentwicklung beendet, und in der Reaktionsfalle befand sich ein weisser Niederschlag in Äther (der sich später beim Erwärmen auf höhere Temperaturen gelb färbte).

[†]) Bei allen Versuchen wurde der nachgereinigte, in Bomben beziehbare Stickstoff der Firma Linde verwendet. Die Trocknung erfolgte beim Durchleiten durch zwei mit konz. H_2SO_4 bzw. $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaCl}_2$ gefüllte Trockentürme und eine auf -180°C gekühlte Falle.

Nach Beendigung der Reaktion wurde erneut eingefroren und der entstandene Wasserstoff zur quantitativen Bestimmung über eine -180°C -Falle abgetöptert.

Zur Abtrennung des gebildeten Phosphins folgte dann eine fraktionierte Kondensation des flüchtigen Inhalts der Reaktionsfalle. Abdestilliert wurde bei -60°C über drei Fallen (I - 80°C , II - 90°C , III - 180°C). Fraktion I war reiner Äther. Da Fraktion II noch Spuren von Phosphin enthielt, wurde die fraktionierte Kondensation mit den vereinigten Fraktionen II (Äther) und III (Phosphin) nochmals wiederholt. Aus der damit erhaltenen Fraktion destillierte dann das Phosphin quantitativ bei -120°C ab.

Auf den Reaktionsrückstand wurde anschliessend Methanol aufkondensiert, um das nicht verbrauchte Lithiumalanat anhand des entwickelten Wasserstoffs quantitativ zu bestimmen.

Nach diesem Verfahren wurden auch die folgenden Versuche 5 mit 9, die ebenfalls die Umsetzung von Lithiumalanat mit Methoxy-phosphor-dichlorid zum Gegenstand haben, abgewickelt.

Methoxy-phosphor-dichlorid: 2.79 g = 21.0 mMol

Lithiumalanat: 5.10 mMol

Gesamtmenge abs. Äther: ca. 40 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 56 \text{ mm Hg}, \quad v = 657 \text{ ml}, \quad T = 296^{\circ}\text{K} \\ \underline{H_2 = 2.0 \text{ mMol.}}$$

Bestimmung von Phosphin:

$$p = 105 \text{ mm Hg}, \quad v = 529 \text{ ml}, \quad T = 296^{\circ}\text{K} \\ \underline{PH_3 = 3.0 \text{ mMol.}}$$

Molekulargewicht von PH_3 nach Dumas:

$$n = 3.0 \text{ mMol}, \quad G = 100.3 \text{ mg} \\ M_{\text{gef.}} = 33.43 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Überschüssiges Lithiumalanat war nicht vorhanden. Mit Methanol entwickelte sich kein Wasserstoff.

Ergebnis: Die Hydrierung von $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ mit LiAlH_4 (Molverhältnis 4 : 1) führte mit 44proz. Ausbeute (bezogen auf LiAlH_4) zur Endstufe PH_3 . Weitere 30% PH_3 traten als $(\text{PH})_x + H_2$ auf.

Versuch 5: (vgl. Versuch 4)

Methoxy-phosphor-dichlorid: 2.79 g = 21.0 mMol
Lithiumalanat: 7.30 mMol
Gesamtmenge abs. Äther: ca. 40 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 61 \text{ mm Hg}, \quad v = 657 \text{ ml}, \quad T = 294^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{H_2 = 2.2 \text{ mMol.}}$$

Bestimmung von Phosphin:

$$p = 165 \text{ mm Hg}, \quad v = 533 \text{ ml}, \quad T = 294^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{PH_3 = 4.8 \text{ mMol.}}$$

Molekulargewichtsbestimmung von PH_3 nach Dumas:

$$p = 62 \text{ mm Hg}, \quad v = 524 \text{ ml}, \quad T = 294^{\circ}\text{K}$$
$$n = 1.77 \text{ mMol}, \quad G = 59.5 \text{ mg}$$
$$M_{\text{gef.}} = 33.61 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Überschüssiges Lithiumalanat war nicht vorhanden. Mit Methanol entwickelte sich kein Wasserstoff.

Ergebnis: Wie bei Versuch 4. Die PH_3 -Ausbeute (bezogen auf $LiAlH_4$) betrug 50%. Weitere 30% PH_3 traten als $(PH)_x + H_2$ auf.

Versuch 6: (vgl. Versuch 4)

Methoxy-phosphor-dichlorid: 2.79 g = 21.0 mMol
Lithiumalanat: 9.3 mMol
Gesamtmenge abs. Äther: ca. 40 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 86 \text{ mm Hg}, \quad v = 660 \text{ ml}, \quad T = 295^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{H_2 = 3.1 \text{ mMol.}}$$

Bestimmung von Phosphin:

$$p = 271 \text{ mm Hg}, \quad v = 544 \text{ ml}, \quad T = 295^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{PH_3 = 8.0 \text{ mMol.}}$$

Molekulargewichtsbestimmung von PH_3 nach Dumas:

$$p = 56 \text{ mm Hg}, \quad v = 524 \text{ ml}, \quad T = 296^{\circ}\text{K}$$
$$n = 1.59 \text{ mMol}, \quad G = 52.4 \text{ mg}$$
$$M_{\text{gef.}} = 32.91 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Überschüssiges Lithiumalanat war nicht vorhanden. Mit Methanol keine Wasserstoffentwicklung.

Ergebnis: Wie bei Versuch 4. Die PH_3 -Ausbeute (bezogen auf LiAlH_4) betrug 65%. Weitere 25% PH_3 traten als $(\text{PH})_x + \text{H}_2$ auf.

Versuch 7: (vgl. Versuch 4)

Methoxy-phosphor-dichlorid:	2.79 g = 21.0 mMol
Lithiumalanat:	11.9 mMol
Gesamtmenge abs. Äther:	ca. 40 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 98 \text{ mm Hg}, \quad v = 662 \text{ ml}, \quad T = 298^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 3.5 \text{ mMol.}}$$

Bestimmung von Phosphin:

$$p = 411 \text{ mm Hg}, \quad v = 557 \text{ ml}, \quad T = 298^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{PH}_3 = 12.3 \text{ mMol.}}$$

Molekulargewichtsbestimmung von PH_3 nach Dumas:

$$p = 88 \text{ mm Hg}, \quad v = 527 \text{ ml}, \quad T = 297^\circ\text{K}$$

$$n = 2.50 \text{ mMol}, \quad G = 85.7 \text{ mg}$$

$$M_{\text{gef.}} = 34.27 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00.$$

Bei einem Versuch, aus dem Reaktionsrückstand das erwartete Reaktionsprodukt im HV herauszudestillieren, konnten bei einer Badtemperatur bis 80°C farblose, schöne Kristalle erhalten werden.

Fp = 33.5°C .

Analysenwerte:

Ein Teil der Substanz wurde eingewogen und mit verdünnter Natronlauge hydrolysiert, zur quantitativen Bestimmung von P, Al, Cl.

	271.2 mg	Cl (gef.) = 7.65 mMol Cl
	67.9 mg	Al (gef.) = 2.52 mMol Al
	339.1 mg	
Einwaage:	527.4 mg	Phosphor war auch bei Aufschluss
Differenz:	188.3 mg	in der Parr-Bombe nicht nachzuweisen.
Verhältnis	Al : Cl = 1 : 3.04	

Es wurde vermutet, dass die Substanz Aluminiumchlorid-ätherat $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sei.

	Al %	Cl %	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ %
gef.	12.88	51.42	35.71
ber.	13.00	51.28	35.72

Wenn die Differenz von 188.3 mg dem Diäthyläther zugeschrieben wird, stimmt in der Tat die Analyse, wie obige Werte zeigen.

Ergebnis: Wie bei Versuch 4. Die PH_3 -Ausbeute (bezogen auf LiAlH_4) betrug 77%. Weitere 22% PH_3 traten als $(\text{PH})_x + \text{H}_2$ auf. Als Reaktionsprodukt von LiAlH_4 entstand u.a. AlCl_3 .

Versuch 8: (vgl. Versuch 4)

Methoxy-phosphor-dichlorid: 2.79 g = 21.0 mMol
 Lithiumalanat: 13.3 mMol
 Gesamtmenge abs. Äther: ca. 40 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 123 \text{ mm Hg}, \quad v = 669 \text{ ml}, \quad T = 293^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 4.5 \text{ mMol.}}$$

Bestimmung von Phosphin:

$$p = 485 \text{ mm Hg}, \quad v = 565 \text{ ml}, \quad T = 293^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{PH}_3 = 15.0 \text{ mMol.}}$$

Molekulargewichtsbestimmung von PH_3 nach Dumas:

$$p = 55 \text{ mm Hg}, \quad v = 524 \text{ ml}, \quad T = 293^\circ\text{K}$$

$$n = 1.58 \text{ mMol}, \quad G = 54.7 \text{ mg}$$

$$M_{\text{gef.}} = 34.71 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Überschüssiges Lithiumalanat war nicht vorhanden. Mit Methanol entwickelte sich kein Wasserstoff.

Ergebnis: Wie bei Versuch 4. Die PH_3 -Ausbeute (bezogen auf LiAlH_4) betrug 85% (?). Weitere 25% PH_3 traten als $(\text{PH})_x$ auf.

Versuch 9: (vgl. Versuch 4)

Methoxy-phosphor-dichlorid: 2.79 g = 21.0 mMol
 Lithiumalanat: 20.4 mMol
 Gesamtmenge abs. Äther: ca. 40 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 158 \text{ mm Hg}, \quad v = 672 \text{ ml}, \quad T = 294^{\circ}\text{K}$$

$$\underline{H_2 = 5.8 \text{ mMol.}}$$

Bestimmung von Phosphin:

$$p = 498 \text{ mm Hg}, \quad v = 566 \text{ ml}, \quad T = 295^{\circ}\text{K}$$

$$\underline{PH_3 = 15.3 \text{ mMol.}}$$

Molekulargewichtsbestimmung von PH_3 nach Dumas:

$$p = 76 \text{ mm Hg}, \quad v = 524 \text{ ml}, \quad T = 293^{\circ}\text{K}$$

$$n = 2.18 \text{ mMol}, \quad G = 75.5 \text{ mg}$$

$$M_{\text{gef.}} = 34.67 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Bestimmung von überschüssigem $LiAlH_4$ mit Methanol:

$$p = 271 \text{ mm Hg}, \quad v = 1311 \text{ ml}, \quad T = 297^{\circ}\text{K}$$

$$H_2 = 19.2 \text{ mMol}$$

$$\underline{LiAlH_4 = 4.8 \text{ mMol}}$$

Ergebnis: $(MeO)PCl_2$ reagierte mit überschüssigem $LiAlH_4$ unter Verbrauch von 3 Mol $LiAlH_4$ pro 4 Mol $(MeO)PCl_2$ gemäss $4 (MeO)PCl_2 + 3 LiAlH_4 \longrightarrow 4 PH_3 + LiAl(OMe)_4 + 2 LiAlCl_4$. 73% des PH_3 wurden als solches erhalten. Die restlichen 27% traten als $(PH)_x + H_2$ auf.

Versuch 10: Umsetzung von Diphenoxy-phosphor-bromid $(PhO)_2PBr$ mit Natriumtrimethoxy-boranat

Die Umsetzung einer Lösung von Diphenoxy-phosphor-bromid in Tetrahydrofuran mit einer tetrahydrofuranischen Lösung von Natriumtrimethoxyboranat erfolgte im Filtrierkolben (s. Abb. 16), der über ein Kniestück direkt an die HV-Apparatur angeschlossen war. Während des Eintropfens der Lösung von Diphenoxy-phosphor-bromid in die auf -20°C gekühlte ("Tri"/Kohlensäure) $NaBH(OCH_3)_3$ -Lösung wurde das System unter getrocknetem Stickstoff gehalten.

Diphenoxy-phosphor-bromid: $10.78 \text{ g} = 36.3 \text{ mMol}$ (in 30 ml abs. THF)
Natriumtrimethoxy-boranat: $4.64 \text{ g} = 36.3 \text{ mMol}$ (in 70 ml abs. THF)

Bei der Darstellung des verwendeten Natriumtrimethoxy-boranats aus Borsäuretrimethylester und Natriumhydrid muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass der verwendete Borsäuretrimethylester absolut frei von Methanol ist und dass auch während der Reaktion mit Natriumhydrid keine Hydrolyse eintritt. Der hier verwendete Borsäureester wurde erst über eine Kolonne rektifiziert und dann über Natriumhydrid direkt in den Reaktionskolben eindestilliert.

Die Lösung von Diphenoxy-phosphor-bromid wird innerhalb 45 min zugetropft. Dabei bildet sich an der Eintropfstelle ein weißer, sehr feinkristalliner Niederschlag. Langsam bilden sich auch gelbe bis braune unlösliche Körper. Es erwies sich nicht als vorteilhaft, den Niederschlag nach Beendigung der Reaktion direkt abzusaugen. Denn er ist so feinkristallin, dass er durch keine Fritte zurückgehalten wird. Das Tetrahydrofuran wird daher erst im HV abgesaugt - gleichzeitig zur Bestimmung gebildeter flüchtiger Borsäureester - und der gelbe Rückstand anschliessend mit abs. Äther ausgewaschen. Die farblose ätherische Lösung kann ohne Schwierigkeiten über die Fritte vom Niederschlag abgesaugt werden.

Im Rückstand wird das gebildete Natriumbromid bestimmt. Der Rest durch Destillation des Tetrahydrofurans nicht erhaltener Borverbindungen, gegenüber dem eingesetzten Boranat, befand sich im Rückstand.

Bestimmung von Natriumbromid: durch Titration des Bromids nach Volhard

$$\text{NaBr}_{\text{gef.}} = 35.2 \text{ mMol} \quad \text{NaBr}_{\text{theo.}} = 36.3 \text{ mMol}$$

$$\text{Na}[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3] : \text{NaBr} = 1 : 0.97.$$

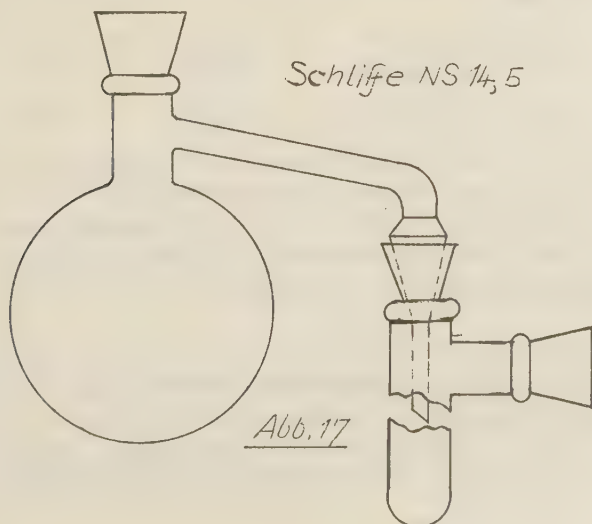
Bestimmung von Bor als Borsäure:

$$\text{im Destillat: } \text{B}(\text{OH})_3 = 29.1 \text{ mMol, wohl als } \text{B}(\text{OMe})_3,$$

$$\text{im Rückstand: } \text{B}(\text{OH})_3 = \underline{6.9 \text{ mMol}}, \text{ wohl als } (\text{BH}_2\text{OMe})_x,$$

$$\text{Summe:} \quad 36.0 \text{ mMol.}$$

Die ätherische Lösung wurde bis auf einen kleinen Rest eingedampft und die-



ser dann in den nebenan abgebildeten Destillationskolben überführt. Im Hochvakuum konnte eine schwerflüchtige Fraktion bei einer Badtemperatur von 70°C in die Vorlage überdestilliert werden. Der obere Teil des Destillationskolbens wurde mit einer Heizwicklung erwärmt,

das elektrische beheizte Bad mittels einer Kontakthermometers auf konstanter Temperatur gehalten.

Für die folgenden Untersuchungen wurde die farblose Flüssigkeit in feine, dünnwandige Glasampullen eingezogen und ihr Gewicht durch Differenzwägung bestimmt.

Gesamtausbeute: 6.54 g = 26.4 mMol.

Kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts:

Lösungsmittel: Benzol ($K_{\text{kryosk.}} = 5.07^{\circ}\text{C}/\text{Mol}$)

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	ΔT	MG
30.6 g	0.347 g	0.233	246.7
28.7 g	0.456 g	0.330	244.9

$M_{\text{gef.}} = 245.4$ (ber. f. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OCH}_3) = 248.2$)

Phosphorbestimmung:

Die Substanz wurde in der Parr-Bombe aufgeschlossen und Phosphorsäure als Ammoniummolybdat-phosphat gefällt.

Einwaage Substanz	Phosphor gef.	% P
0.133 g	0.016 g	12.05

(ber. f. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OCH}_3) \text{ P } 12.48\%$)

C/H-Bestimmung:

Einwaage Substanz	CO_2	H_2O	% C	% H
3.023 mg	6.703 mg	1.346 mg	60.51	4.98
	(ber. f. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POCH}_3$		62.89	5.28)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Diphenoxy-phosphor-bromid mit Natrium-trimethoxy-boranat wurde mit 72proz. Ausbeute Phosphorigsäure-ester $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{OCH}_3)$ erhalten. $(\text{PhO})_2\text{PBr} + \text{BH}(\text{OMe})_3^- \longrightarrow (\text{PhO})_2\text{P}(\text{OMe}) + \text{Br}^- + \text{BH}(\text{OMe})_2$. Das gebildete $\text{BH}(\text{OMe})_2$ (monomer) disproportionierte sich dann wohl teilweise zu $\text{BH}_2(\text{OMe})$ (polymer; im Rückstand) und $\text{B}(\text{OMe})_3$ (monomer).

Versuch 11: Umsetzung von Phenoxy-phosphor-dibromid $(\text{PhO})\text{PBr}_2$ mit Natriumtrimethoxy-boranat

Die Umsetzung und die Isolierung der Reaktionsprodukte wurde wie bei Versuch 10 vorgenommen.

Phenoxy-phosphor-dibromid: 4.44 g = 15.6 mMol (30 ml abs. THF)
 Natriumtrimethoxy-boranat : 3.99 g = 31.2 mMol (60 ml abs. THF)

Bestimmung von Natriumbromid: Titration des Broms nach Volhard

$$\text{NaBr}_{\text{gef.}} = 29.4 \text{ mMol} \quad \text{NaBr}_{\text{theo.}} = 31.2 \text{ mMol}$$

$$\text{Na}[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3] : \text{NaBr} = 1 : 0.94$$

Bestimmung von Bor als Borsäure:

$$\text{im Destillat: } \text{B}(\text{OH})_3 = 22.5 \text{ mMol}$$

$$\text{im Rückstand: } \text{B}(\text{OH})_3 = 8.2 \text{ mMol}$$

$$\text{Summe: } 30.7 \text{ mMol}$$

Gesamtausbeute der isolierten Flüssigkeit: 1.99 g = 10.7 mMol.

Kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts:

Lösungsmittel: Benzol ($K_{\text{kryosk.}} = 5.07^\circ\text{C}/\text{Mol}$)

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	ΔT	MG
35.7 g	256 mg	0.196	185.5
27.3 g	305 mg	0.306	185.1

$$M_{\text{gef.}} = 185.3 \quad (\text{ber. f. } (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{OCH}_3)_2 = 186.1)$$

Phosphorbestimmung: Die Substanz wurde in der Parr-Bombe aufgeschlossen und Phosphorsäure als Ammoniummolybdat-phosphot gefällt

Einwaage Substanz	Phosphor gef.	% P
0.182 g	27.6 mg	15.18
(ber. f. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{OOH}_3)_2$)	=	15.65

C/H-Bestimmung:

Einwaage Substanz	CO_2	H_2O	% C	% H
3.568 mg	6.371 mg	1.853 mg	48.73	5.81
(ber. f. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{OCH}_3)_2$)			51.63	5.96

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Phenoxy-phosphor-dibromid mit einer stöchiometrischen Menge Natriumtrimethoxy-boranat (Molverhältnis 1 : 2) wurde in 67proz. Ausbeute der Phosphorigsäure-ester $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ erhalten:
 $(\text{PhO})\text{PBr}_2 + 2 \text{BH}(\text{OMe})_3 \longrightarrow (\text{PhO})\text{P}(\text{OMe})_2 + 2 \text{Br}^- + 2 \text{BH}(\text{OMe})_2$
 (vgl. Ergebnis von Versuch 10).

Versuch 12: Umsetzung von Phosphor-tribromid mit Natriumtrimethoxyboranat

Die Umsetzung und die Isolierung der Reaktionsprodukte wurde wie bei Versuch 10 vorgenommen

Phosphor-tribromid: 3.03 g = 11.2 mMol
Natriumtrimethoxy-borant: 4.30 g = 33.6 mMol

Das abdestillierte Tetrahydrofuran wurde zum Nachweis von Phosphin fraktioniert kondensiert (Falle I $+80^{\circ}\text{C}$, Falle II -90°C , Falle III -180°C).
Phosphin liess sich nicht gewinnen.

Bestimmung von Natriumbromid: Titration des Broms nach Volhard

$\text{NaBr}_{\text{gef.}} = 32.7 \text{ mMol}$ $\text{NaBr}_{\text{theo.}} = 33.6 \text{ mMol}$
 $\text{Na}[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3] : \text{NaBr} = 1 : 0.97.$

Bestimmung von Bor als Borsäure:

im Destillat: $\text{B}(\text{OH})_3 = 26.5 \text{ mMol}$
im Rückstand: $\text{B}(\text{OH})_3 = 7.1 \text{ mMol}$
Summe: 33.6 mMol.

Gesamtausbeute der isolierten Flüssigkeit: 0.89 g = 7.2 mMol.

Kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts:

Lösungsmittel: Benzol ($K_{\text{kryosk.}} = 5.07^{\circ}\text{C}/\text{Mol}$)

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	ΔT	MG
28.7 g	0.153 g	0.222	121.7
30.9 g	0.174 g	0.234	122.0
<u>$M_{\text{gef.}} = 121.9$</u>		(ber. f. $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} = 124.1$)	

Phosphorbestimmung: Die Substanz wurde in der Parr-Bombe aufgeschlossen und die Phosphorsäure als Ammoniummolybdat-phosphat bestimmt.

Einwaage Substanz	Phosphor gef.	% P
0.114 g	0.0272 g	23.82
(ber. f. $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} =$		24.96)

C/H-Bestimmung:

Einwaage Substanz	CO_2	H_2O	% C	% H
3.105 mg	3.370 mg	2.059 mg	29.62	7.42
(ber. f. $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} =$			29.03	7.31)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Phosphor-oxy-bromid mit Natrium-trimethoxyboranat im stöchiometrischen Molverhältnis 1 : 3 wurde in 56proz. Ausbeute Trimethyl-phosphorigsäure-ester $P(CH_3O)_3$ erhalten: $PBr_3 + 3 BH(OMe)_3 \longrightarrow P(OMe)_3 + 3 Br^- + 3 BH(OMe)_2$ (vgl. Ergebnis von Versuch 10).

C. Darstellung von BH_3 -Addukten der Oxyphosphine $(RO)_nPH_3-n$

Versuch 13: Umsetzung von Methoxy-phosphor-dichlorid $(MeO)PCl_2$ mit Lithiumboranat

Methoxy-phosphor-dichlorid wurde im HV der Vorratsampulle entnommen und das Gewicht durch Differenzwägung bestimmt. Eine entsprechende Menge Lithiumboranat in abs. Äther im stöchiometrischen Molverhältnis 1 : 2 wurde in einer Reaktionsfalle vorgelegt und das Methoxy-phosphor-dichlorid im HV aufkondensiert. Abschliessend wurde noch eine geringe Menge abs. Äther über Lithiumalanat abdestilliert und aufkondensiert.

Methoxy-phosphor-dichlorid:	0.518 g = 3.9 mMol
Lithiumboranat:	7.8 mMol
Gesamtmenge abs. Äther:	ca. 50 ml

Reaktion im HV trat bei $-10^\circ C$ unter Bildung eines weissen, kristallinen, schnell absitzenden Niederschlags ($LiCl$) ein. Nach ca. 30 min war die Reaktion unter Verbrauch des ganzen Lithiumboranats, welches beim Einfrieren erst ausgefallen war, beendet. Zur Verfolgung des Reaktionsablaufs wurden die Reaktionsprodukte Diboran und Lithiumchlorid bestimmt.

a) Bestimmung von Diboran: Die Reaktionslösung wurde im HV bei -50° bis auf einen kleinen Rest Äther abdestilliert. Das ätherische Destillat wurde anschliessend mit Wasser zersetzt und Diboran als Borsäure bestimmt.

BH_3 gef.	= 3.75 mMol	BH_3 theo.	= 7.8 mMol
Differenz:	4.05 mMol		

b) Bestimmung von Lithiumchlorid im Rückstand: Die Suspension von Lithiumchlorid in Äther wurde mit weiterem Äther versetzt und über eine Fritte unter Stickstoff abfiltriert. Der weisse pulvrige Rückstand ($LiCl$) wurde in Wasser gelöst und das Chlorid nach Volhard titriert.

Verbrauch 1/10n $AgNO_3$ -Lsg.	$LiCl$ gef.	$LiCl$ theo.
75.1 ml	7.51 mMol	7.80 mMol

Bei dem gefundenen Lithiumchloridwert macht sich die Löslichkeit von Lithiumchlorid in Äther bemerkbar.

c) Isolierung des Reaktionsprodukts: Das ätherische Filtrat wurde aus einem Kühlbad von anfangs -50°C über zwei Fallen (I -40°C , II fl. Stickstoff) fraktioniert. Dabei kondensierte sich in Falle I eine farblose Flüssigkeit (über die Analyse des Reaktionsprodukts siehe Versuch 14). Im Rückstand blieb eine geringe Menge einer weissen Substanz, zum grössten Teil Lithiumchlorid.

Ergebnis: $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ reagiert mit LiBH_4 (Molverhältnis 1 : 2) unter Bildung von 2 Mol LiCl und 1 Mol BH_3 (vgl. Ergebnis von Versuch 14).

Versuch 14: Präparative Darstellung von Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$

Im Filtrierkolben (s. Abb. 16) wurde eine ätherische Lösung von Methoxyphosphor-dichlorid mit Lithiumboranat im stöchiometrischen Molverhältnis 1 : 2 umgesetzt. Die Lösung des Chlorids in Äther wurde bei einer Temp. von -10°C unter Stickstoff und Rühren mit einem Magnetrührer langsam in die vorgelegte Lithiumboranatlösung getropft. Es schied sich sofort weisses, schnell absetzendes LiCl aus.

Methoxy-phosphor-dichlorid:	4.15 g = 31.2 mMol in 30 ml abs. Äther
Lithiumboranat:	62.4 mMol in 90 ml abs. Äther

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung über die Fritte abgesaugt. Die Fraktionierung des Filtrats erfolgte im HV aus einem Kühlbad von anfangs -50°C über drei Fallen (I -40°C , II -40°C , III fl. Stickstoff). Die Fraktionen aus I und II wurden gesammelt und aus einem Kühlbad von -5°C fraktioniert destilliert.

Ebullioskopische Bestimmung des Molekulargewichts:

Lösungsmittel: Diäthyläther ($K_{\text{ebull.}} = 1.83^{\circ}\text{C}/\text{Mol}$)

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	ΔT	MG
17.3 g	0.104 g	0.114	96.5

Beim Erwärmen änderte sich ΔT laufend. Die Substanz zersetzte sich unter Wasserstoffentwicklung.

Bestimmung von Phosphor: Die Substanz wurde mit 30% H_2O_2 und konz. H_2SO_4 mehrere Male abgeraucht und die Phosphorsäure als Ammoniummolybdatophosphat bestimmt.

Einwaage Substanz	Phosphor gef.	% P
0.143 g	0.0545	37.80
	(ber. f. $(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2\text{BH}_3$)	38.87)

Bestimmung von Bor: Die Substanz wurde mit Methanol und HCl zersetzt und Bor als Borsäure-ester abdestilliert.

Einwaage Substanz	Verbrauch 1/10n NaOH	B gef.	% B
0.185 g	22.4 ml	24.2	13.10
(ber. f. $(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ 13.89)			

Gesamtausbeute: 2.16 g = 27.7 mMol.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $(\text{MeO})\text{PCl}_2$ mit LiBH_4 (Molverhältnis 1 : 2) entsteht mit 89proz. Ausbeute Methoxyphosphin-borin $(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$:

$(\text{MeO})\text{PCl}_2 + 2 \text{LiBH}_4 \rightarrow (\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3 + 2 \text{LiCl} + \text{BH}_3$ (vgl. Ergebnisse von Versuch 13 und 15).

Versuch 15: Zersetzung von Methoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit abs. Methanol

Auf die Substanz wurde im HV abs. Methanol aufkondensiert und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wurde eingefroren und Wasserstoff sowie Borsäureester bestimmt.

Bestimmung von Wasserstoff:

Einwaage Substanz: 0.168 g

$$p = 174 \text{ mm Hg}, \quad v = 673 \text{ ml}, \quad T = 292^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 6.42 \text{ mMol} \quad \text{H} = 3.85 \%}$$

Bestimmung von Bor als Borsäure:

Einwaage Substanz	Verbrauch 1/10n NaOH	B	% B
0.168 g	21.3 ml	0.023 mg	13.69
		2.13 mMol	

Ergebnis: Das Molverhältnis $\text{B} : \text{H}_2 = 1 : 3.00$ lässt auf ein BH_3 -Additionsprodukt schliessen. Die Prozentgehalte an B und H entsprechen der Verbindung $(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$: ber. B 13.89%, H 3.88% (vgl. Ergebnis von Versuch 14).

Versuch 16: Umsetzung von Äthoxy-phosphor-dichlorid $(\text{EtO})\text{PCl}_2$ mit Lithiumboranat

Eine ätherische Lösung von Äthoxy-phosphor-dichlorid wurde im HV mit einer ätherischen Lösung von Lithiumboranat umgesetzt. Auf die Lithiumboranat-Lösung, die unter trockenem Stickstoff in einer Reaktionsfalle eingefroren war, wurde aus einem Tropftrichter langsam eine ätherische Lösung von Äthoxy-phosphor-dichlorid aufgetropft und eingefroren. Nach Abnahme des Tropftrichters wurde ausgepumpt und die Reaktionslösung in einem Kühlbad langsam erwärmt.

Äthoxy-phosphor-dichlorid: 0.68 g = 4.6 mMol in 30 ml abs. Äther
Lithiumboranat: 9.2 mMol in 30 ml abs. Äther.

Bei -10°C fiel weisses, schnell absitzendes Lithiumchlorid aus. Nach ca. 30 min war die Reaktion unter Verbrauch des gesamten, beim Einfrieren erst ausgefallenen Lithiumboranats beendet. Wasserstoff war keiner entstanden. Der Grossteil des Äthers wurde bei -50°C im HV abdestilliert und auf Diboran untersucht.

a) Bestimmung von Diboran: Zersetzung des Destillats mit Wasser und Titration der entstandenen Borsäure.

$$\text{BH}_3 \text{ gef.} = 4.50 \text{ mMol} \quad \text{BH}_3 \text{ theo.} = 9.20 \text{ mMol}$$

$$\text{Differenz: } 4.70 \text{ mMol}$$

b) Bestimmung von Lithiumchlorid im Rückstand: Der Rückstand wurde mit weiterem Äther versetzt und unter Stickstoff über eine Fritte abfiltriert.

$$\text{LiCl}_{\text{gef.}} = 8.85 \text{ mMol} \quad \text{LiCl}_{\text{ber.}} = 9.20 \text{ mMol}$$

c) Isolierung des Reaktionsprodukts: Aus dem ätherischen Filtrat konnte durch fraktionierte Kondensation und Destillation (Kühlbad anfangs -50°C , Falle I -40°C , Falle II fl. Stickstoff) eine farblose Flüssigkeit gewonnen werden (über die Analyse des Reaktionsproduktes siehe Versuch 17). Als Rückstand blieb eine geringe Menge einer weissen Substanz, zum grössten Teil Lithiumchlorid.

Ergebnis: $(\text{EtO})\text{PCl}_2$ reagiert mit LiBH_4 (Molverhältnis 1 : 2) unter Bildung von 2 Mol LiCl und 1 Mol BH_3 (vgl. Ergebnis von Versuch 17).

Versuch 17: Präparative Darstellung von Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$

Durchführung wie bei Versuch 14.

Äthoxy-phosphor-dichlorid:	5.20 g = 35.4 mMol in 40 ml abs. Äther
Lithiumboranat:	70.8 mMol in 100 ml abs. Äther

Das ätherische Filtrat wurde im HV fraktioniert kondensiert (Kühlbad anfangs -50°C , Falle I -40°C , Falle II -40°C , Falle III fl. Stickstoff). Die Fraktionen von I und II wurden vereinigt und aus einem Kühlbad von 0°C fraktioniert destilliert. Die dabei erhaltene farblose Flüssigkeit (Dampfdruck bei 0°C 2-3 mm Hg) wurde analysiert.

Bestimmung von Phosphor: Eine Ampulle mit der Flüssigkeit wurde unter Wasser zerschlagen und mit einer Mischung von 30proz. H_2O_2 und konz. H_2SO_4 mehrmals abgeraucht. Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniummolybdatophosphat.

Einwaage Substanz	Phosphor gef.	% P
0.147 g	0.0458 g	31.16
	(ber. f. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$)	33.71)

Bestimmung von Bor: Die Substanz wurde im HV durch aufkondensierte methanolische HCl zersetzt und Bor als Borsäure-ester abdestilliert.

Einwaage Substanz	Verbrauch 0.1n NaOH	B _{gef.}	% B
0.167 g	15.8 ml	0.0171	10.21
	(ber. f. $(C_2H_5O)PH_2 \cdot BH_3$ =		11.77)

Bestimmung von Wasserstoff: Mit der Borbestimmung wurde auch gleichzeitig der entwickelte Wasserstoff gemessen.

Einwaage Substanz: 0.167

$$\begin{aligned}
 p &= 134 \text{ mm Hg, } v = 665 \text{ ml, } T = 295^\circ\text{K} \\
 H_2 &= 4.84 \text{ mMol } H = 2.92 \% \\
 (\text{ber. f. } (C_2H_5O)PH_2 \cdot BH_3 &= 3.29 \%)
 \end{aligned}$$

Das Verhältnis B : H = 1 : 3.06 beweist die Struktur eines BH_3 -Addukts.

Gesamtausbeute: 2.82 g = 30.8 mMol.

Ergebnis: Bei der Umstellung von $(EtO)PCl_2$ mit $LiBH_4$ (Molverhältnis 1 : 2) entsteht mit 87proz. Ausbeute Äthoxyphosphin-borin $(EtO)PH_2 \cdot BH_3$: $(EtO)PCl_2 + 2 LiBH_4 \rightarrow (EtO)PH_2 \cdot BH_3 + 2 LiCl + BH_3$ (vgl. Ergebnis von Versuch 16).

Versuch 18: Umsetzung von Phenoxy-phosphor-dichlorid $(PhO)PCl_2$ mit Lithiumboranat

Eine ätherische Lösung von Phenoxy-phosphor-dichlorid wurde in einem NS 14.5 Zweihalskölbchen, das über die Tieftemperaturfritte an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen war (s. Abb. 16), mit einer ätherischen Lösung von Lithiumboranat umgesetzt. Die Lithiumboranat-Lösung war unter trockenen Stickstoff in das Kölbchen eingefroren. Die ätherische Lösung von Phenoxy-phosphor-dichlorid wurde durch langsames Zutropfen aus einem Tropftrichter aufgetaut. Nach Abnahme des Tropftrichters konnte ausgepumpt werden.

Phenoxy-phosphor-dichlorid:	1.68 g = 8.6 mMol in 30 ml abs. Äther
Lithiumboranat:	17.2 mMol in 40 ml abs. Äther

Zur Umsetzung wurde der Reaktionskolben auf einer Temperatur von -10°C (Kühlbad Tri/Kohlensäure) gehalten. Es bildete sich ein weisser, schnell absitzender Niederschlag von kristallinem Lithiumchlorid. Um eine Zersetzung des Reaktionsprodukts bei höherer Temperatur zu vermeiden, erfolgte die Filtration über die Tieftemperaturfritte, die auf -20°C gekühlt war. Das Filtrat war farblos. Die ätherische Lösung des Filtrats wurde bei -50°C im HV zum grössten Teil abdestilliert.

a) Bestimmung von Diboran: Zersetzung des ätherischen Destillats mit Wasser und Titration von Bor als Borsäure.

$$\text{BH}_3 \text{ gef.} = 9.63 \text{ mMol} \quad \text{BH}_3 \text{ theo.} = 17.20 \text{ mMol}$$

$$\text{Differenz: } 7.57 \text{ mMol}$$

b) Bestimmung von Lithiumchlorid im Rückstand: Der weisse Rückstand wurde in Wasser gelöst und nach Oxydation der Lösung mit alkalischem H_2O_2 das Chlorid nach Volhard titriert. Das Lithiumchlorid enthielt geringe Mengen phenolischer Körper.

$$\text{LiCl}_{\text{gef.}} = 16.43 \text{ mMol} \quad \text{LiCl}_{\text{theo.}} = 17.20 \text{ mMol}$$

c) Isolierung des Reaktionsprodukts: Bei Abdampfen des Äthers im HV fielen weisse Kristalle aus. Diese waren jedoch bei 0°C schon nicht mehr stabil und konnten nicht isoliert werden.

Ergebnis: Das Molverhältnis von eingesetztem $(\text{PhO})\text{PCl}_2$ zum isolierten LiCl von 1 : 1.91 zeigt, dass eine Hydrierung zu $(\text{PhO})\text{PH}_2$ eingetreten ist, welches nach dem Molverhältnis von eingesetztem $(\text{PhO})\text{PCl}_2$ zum abdestillierten BH_3 1 : 1.12 als BH_3 -Addukt vorliegt. Eine quantitative Analyse des Reaktionsprodukts ist wegen seiner thermischen Unbeständigkeit nicht möglich. Vgl. Ergebnis von Versuch 19.

Versuch 19: Zersetzung von Phenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit Methanol

Obwohl eine direkte quantitative Analyse nicht möglich war, konnte im Phenoxyphosphin-borin wenigstens das Verhältnis B : H bestimmt werden. Die Darstellung und Isolierung des Phosphin-borins erfolgte wie bei Versuch 18. Auf das Reaktionsprodukt wurde abs. Methanol aufkondensiert und im HV aufgetaut. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde abdestilliert.

Phenoxy-phosphor-dichlorid: $0.606 \text{ g} = 3.11 \text{ mMol}$ in 30 ml abs. Äther

Lithiumboranat: 6.22 mMol in 30 ml abs. Äther

Bestimmung von Wasserstoff:

$$p = 235 \text{ mm Hg, } v = 680 \text{ ml, } T = 296^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 8.65 \text{ mMol}}$$

Bei einem quantitativen Umsatz des Phenoxy-phosphor-dichlorids zum Phenoxyphosphin-borin berechnet sich für den Wasserstoffwert $\text{H}_2 = 9.33 \text{ mMol}$. Fehler=7.3%.

$$\text{PhOPCl}_2 : \text{H}_2 = 1 : 2.8.$$

Bestimmung von Bor als Borsäure:

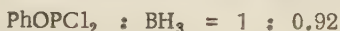
Verbrauch 0.1 NaOH

B_{gef.}

28.6 ml

2.86 mMol

Bei einem quantitativen Umsatz des Phenoxy-phosphor-dichlorids zum Phenoxy-phosphin-borin errechnet sich für den Borwert $\text{BH}_3 = 3.11 \text{ mMol}$. Fehler-8.1%.



Anhand des Molverhältnisses B : H lässt sich nachweisen, dass beide Werte aus einer BH_3 -Molekel stammen:



Überschüssiges Lithiumboranat hätte zu einem höheren Wasserstoffwert geführt. Das eingesetzte LiBH_4 war also völlig verbraucht worden.

Ergebnis: Durch eine indirekte Analyse lässt sich der Beweis führen, dass bei der Umsetzung von $(\text{PhO})\text{PCl}_2$ mit LiBH_4 im Molverhältnis 1 : 2 das BH_3 -Addukt des Phenoxy-phosphins $(\text{PhO})\text{PH}_2$ gebildet wird: $(\text{PhO})\text{PCl}_2 + 2 \text{LiBH}_4 \rightarrow (\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3 + 2 \text{LiCl} + \text{BH}_3$ (vgl. Ergebnis von Versuch 18).

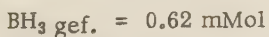
Versuch 20: Umsetzung von Diäthoxy-phosphor-chlorid $(\text{EtO})_2\text{PCl}$ mit Lithiumboranat

Reaktionsdurchführung wie bei Versuch 16.

Diäthoxy-phosphor-chlorid: 2.02 g = 12.9 mMol in 30 ml abs. Äther
Lithiumboranat: 12.9 mMol in 50 ml abs. Äther

Die Reaktion verlief bei -10°C unter Bildung eines weissen, schnell absitzenden Niederschlags von Lithiumchlorid. Die ätherische Lösung wurde aus einem Kühlbad von -50°C zum grössten Teil abdestilliert (ätherisches Destillat), der Rückstand mit Äther ausgewaschen und abfiltriert (ätherisches Filtrat).

a) Bestimmung von Diboran im Destillat: Das ätherische Destillat wurde mit Wasser zersetzt und Diboran als Borsäure bestimmt.



b) Bestimmung von Lithiumchlorid: Der weisse Filtrier-Rückstand wurde in Wasser gelöst und Lithiumchlorid durch Titration des Chlorids nach Volhard bestimmt.



Fehler: 6.2%

c) Isolierung des Reaktionsprodukts: Das ätherische Filtrat wurde bei -50°C im HV eingedampft. Es blieb eine farblose Flüssigkeit zurück, die durch fraktionierte Kondensation gereinigt wurde (Kühlbad $+10^{\circ}\text{C}$, Falle I -30°C , Falle II -30°C , Falle III fl. Luft). Die Fraktionen I und II wurden vereinigt und aus einem Bad von $+10^{\circ}\text{C}$ fraktioniert destilliert. Das Reaktionsprodukt, eine farblose Flüssigkeit, hatte bei $+10^{\circ}\text{C}$ etwa einen Dampfdruck von 3-4 mm Hg (über die Analyse siehe Versuch 21).

Ergebnis: $(\text{EtO})_2\text{PCl}$ reagiert mit LiBH_4 (Molverhältnis 1 : 1) unter Bildung von 1 Mol LiCl (vgl. Ergebnis von Versuch 21). Die gebildete Menge BH_3 ist zu vernachlässigen: $(\text{EtO})_2\text{PCl} : \text{BH}_3 = 1 : 0.05$.

Versuch 21: Präparative Darstellung von Diäthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$

Durchführung wie bei Versuch 14.

Diäthoxy-phosphor-chlorid: 5.15 g = 32.9 mMol in 50 ml abs. Äther
Lithiumboranat: 32.9 mMol in 70 ml abs. Äther

Das ätherische Filtrat wurde aus einem Kühlbad von anfangs -50°C fraktioniert kondensiert (Falle I -10°C , Falle II -30°C , Falle III fl. Stickstoff). Die Fraktionen I und II wurden vereinigt und fraktioniert destilliert. Es konnte dabei eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit gewonnen werden.

Gesamtausbeute: 4.12 g = 30.3 mMol.

Molekulargewichtsbestimmung nach Swietoslawski:

Lösungsmittel: Diäthyläther ($K_{\text{ebull.}} = 1.83^{\circ}\text{C}/\text{Mol}$)

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	ΔT	MG
17.3 g	0.155 g	0.124	132.2
19.1 g	0.201 g	0.146	131.9
<u>$M_{\text{gef.}} = 132.05$</u>	(ber. f. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$)	=	135.97

Bestimmung von Phosphor: Die Substanz wurde in der Parr-Bombe aufgeschlossen und die Phosphorsäure als Ammoniummolybdat-phosphat gefällt.

Einwaage Substanz	Phosphor gef.	% P
0.196 g	0.0467 g	23.83
	(ber. f. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$)	22.78

Bestimmung von Bor als Borsäure: Die Substanz wurde mit Methanol und konz. H_2SO_4 am Rückfluss gekocht und der entstandene Borsäure-ester abdestilliert.

Bestimmung von Bor als Borsäure durch Titration mit Natronlauge.

Einwaage Substanz	Verbrauch 0.1 NaOH	B	% B
0.216 g	1.52 ml	0.0165	7.61
	(ber. f. $(C_2H_5O)_2PH \cdot BH_3$	=	7.96)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $(EtO)_2PCl$ mit $LiBH_4$ (Molverhältnis 1 : 1) entsteht mit 92proz. Ausbeute Diäthoxyphosphin-borin $(C_2H_5O)_2PH \cdot BH_3$:
 $(EtO)_2PCl + LiBH_4 \rightarrow (EtO)_2PH \cdot BH_3 + LiCl$ (vgl. Ergebnisse von Versuch 20 und 22).

Versuch 22: Zersetzung von Diäthoxyphosphin-borin $(EtO)_2PH \cdot BH_3$ mit abs. Methanol

Die bei den Versuchen 20 und 21 erhaltene Substanz wurde im Bombenrohr bei $100^\circ C$ mit methanolischer HCl zersetzt. Das Bombenrohr, in welches das Diäthoxyphosphin-borin einpipettiert worden war, wurde nach Auswiegen über einen Schliff an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Nachdem methanolische HCl im HV einkondensiert worden war, wurde das Rohr im HV mit einer langen Kapillare abgeschmolzen und anschliessend im Stahlmantel auf $100^\circ C$ erhitzt. Nach ca. 1 Std. war die Zersetzung quantitativ beendet. Das Bombenrohr wurde vorsichtig gekühlt und an der Hochvakuumapparatur mittels eines Bombenrohröffners die Kapillare abgesprengt.

Einwaage Substanz: 0.189 g

Bestimmung von Wasserstoff:

$$p = 112 \text{ mm Hg, } v = 659 \text{ ml, } T = 294^\circ K$$

$$\underline{H_2 = 4.02 \text{ mMol} \quad H = 2.15 \%}$$

$$(ber. f. (C_2H_5O)_2PH \cdot BH_3 \quad = 2.22 \%)$$

Bestimmung von Bor als Borsäure: Die methanolische Lösung wurde mit dem gebildeten Borsäureester im HV abdestilliert und Bor nach Verseifen als Borsäure titriert.

Verbrauch 0.1n NaOH	B _{gef.}	% B
13.1 ml	0.0142 g	7.52
	1.31 mMol	

$$\text{Verhältnis B : H} = 1 : 3.06$$

Ergebnis: Das Verhältnis von B : H = 1 : 3.06 zeigt an, dass es sich beim Diäthoxyphosphin-borin $(EtO)_2PH \cdot BH_3$ wirklich um ein BH_3 -Addukt handelt (vgl. Ergebnis von Versuch 21).

Versuch 23a: Umsetzung von Glykol-phosphor-chlorid $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ mit Lithiumboranat

Reaktionsdurchführung wie bei Versuch 16.

Glykol-phosphor-chlorid: 0.71 g = 5.5 mMol in 30 ml abs. Äther
Lithiumboranat: 5.5 mMol in 40 ml abs. Äther

Die Reaktion setzte bei -10°C ein unter Bildung eines weissen, schnell absetzenden Niederschlags von Lithiumchlorid. Die ätherische Lösung wurde bei -50°C zum grössten Teil abdestilliert, der Rückstand mit Äther gewaschen und abfiltriert.

a) Bestimmung von Diboran im Destillat: Das Destillat wurde mit Wasser zer-
setzt und Diboran als Borsäure bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH
2.2 ml

BH_3
im Destillat nur in Spuren
vorhanden

b) Bestimmung von Lithiumchlorid: Der weisse Rückstand wurde in Wasser ge-
löst und Lithiumchlorid durch Titration des Chlorids nach Volhard bestimmt.

$\text{LiCl}_{\text{gef.}} = 5.13 \text{ mMol}$ $\text{LiCl}_{\text{theo.}} = 5.50$
Fehler: 7.2%

c) Isolierung des Reaktionsprodukts: Das ätherische Filtrat wurde bei -50°C
im HV eingedampft. Es blieb eine farblose Flüssigkeit zurück, welche im HV
nicht überging. Durch schnelles Erwärmen auf $40 - 50^\circ\text{C}$ gelang es, die Flüssig-
keit zu destillieren und durch fraktionierte Kondensation zu reinigen (Falle I
 -10°C , Falle II -40°C , Falle III fl. Luft). Fraktion I war das Reaktionspro-
dukt.

Ergebnis: $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl}$ reagiert mit LiBH_4 (Molverhältnis 1 : 1) unter Bildung von
1 Mol LiCl (vgl. Ergebnis von Versuch 23b).

Versuch 23b: Präparative Darstellung von Glykolphosphin-borin $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$

Durchführung wie bei Versuch 14.

Glykol-phosphor-chlorid: 5.67 g = 44.8 mMol in 50 ml abs. Äther
Lithiumboranat: 44.8 mMol in 80 ml abs. Äther

Das Reaktionsprodukt wurde wie oben in Versuch 23a isoliert.
Gesamtausbeute: 4.18 g = 88% d.Th., bezogen auf Glykol-phosphor-chlorid

Molekulargewichtsbestimmung nach Swietoslawski:

Lösungsmittel: Diäthyläther ($K_{\text{ebull.}} = 1.83^{\circ}\text{C}/\text{Mol}$)

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	ΔT	MG
18.8 g	0.165 g	0.156	102.96
17.6 g	0.215 g	0.216	103.50
$M_{\text{gef.}} = 103.23$	(ber. f. $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$)	=	105.89)

Bestimmung von Phosphor: Die Substanz wurde in der Parr-Bombe aufgeschlossen und die Phosphorsäure als Ammoniummolybdat-phosphat gefällt.

Einwaage Substanz	Phosphor gef.	% P
0.167 g	0.0453	27.13
	(ber. f. $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$)	29.26)

Bestimmung von Bor: Die Substanz wurde mit Methanol und konz. H_2SO_4 am Rückfluss gekocht und der entstandene Borsäure-ester abdestilliert. Bestimmung von Bor als Borsäure durch Titration mit Natronlauge.

Einwaage Substanz	Verbrauch 0.1 NaOH	B	% B
0.251 g	23.3	0.0252	10.04
	(ber. f. $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$)	=	10.22)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Glykol-phosphor-chlorid mit Lithiumboranat entsteht mit 88proz. Ausbeute Glykolphosphin-borin $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$:

$(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PCl} + \text{LiBH}_4 \longrightarrow (\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3 + \text{LiCl}$ (vgl. Ergebnisse von Versuch 23a und 24).

Versuch 24: Zersetzung von Glykolphosphin-borin $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$ mit abs. Methanol

Die bei Versuch 23a erhaltene Substanz wurde im Bombenrohr bei 100°C mit methanolischer HCl zersetzt (Versuchsdurchführung wie bei Versuch 22).

Einwaage Substanz: 0.174 g

Bestimmung von Wasserstoff:

$$p = 136 \text{ mm Hg}, \quad v = 660 \text{ ml}, \quad T = 297^{\circ}\text{K}$$

$$\text{H}_2 = 4.84 \text{ mmol} \quad \text{H} = 2.80 \%$$

$$(\text{ber. f. } (\text{CH}_2\text{O})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3 = 2.86\%)$$

Bestimmung von Bor: Die methanolische Lösung wurde mit dem gebildeten Borsäureester im Hochvakuum abdestilliert und Bor nach Verseifen des Esters als Borsäure titriert.

Verbrauch 0.1 NaOH	B _{gef.}	% B
16.1 ml	0.0174 g	10.01
(ber. f. (CH ₂ O) ₂ PH·BH ₃)	=	10.22)

Verhältnis B : H = 1 : 3.00.

Ergebnis: Das Verhältnis B : H = 1 : 3.00 zeigt an, dass es sich beim Glykol-phosphin-borin (CH₂O)₂PH·BH₃ wirklich um ein BH₃-Addukt an das Glykol-phosphin handelt. (Vgl. Ergebnis von Versuch 23b.)

Versuch 25: Umsetzung Diphenoxy-phosphor-chlorid (PhO)₂PCl mit Lithium-borant

Reaktionsdurchführung wie bei Versuch 16.

Diphenoxy-phosphor-chlorid: 2.40 g = 9.5 mMol in 30 ml abs. Äther
Lithiumboranat: 9.5 mMol in 40 ml abs. Äther

Die Reaktion wurde bei 0°C durchgeführt. Es bildete sich dabei ein weisser, schnell absitzender Niederschlag von Lithiumchlorid. Die ätherische Lösung wurde zum grössten Teil im Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit abs. Äther behandelt und das Lithiumchlorid abfiltriert.

a) Bestimmung von Diboran im Destillat: Das Destillat wurde mit Wasser zersetzt und Diboran als Borsäure bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH	BH ₃ gef.
4.1 ml	Diboran im Destillat nur in Spuren vorhanden

b) Bestimmung von Lithiumchlorid: Der weisse Rückstand wurde in Wasser gelöst und Lithiumchlorid durch Titration des Chlorids nach Volhard bestimmt.

LiCl_{gef.} = 9.13 mMol LiCl_{theo.} = 9.50 mMol
Fehler: -3.8%

c) Isolierung des Reaktionsprodukts: Aus dem ätherischen Filtrat wurden nach Abdampfen des Äthers im HV weisse Kristalle gewonnen. Zur Reinigung konnten sie in einem Gemisch Benzol/Petroläther (30 : 70) bei Raumtemperatur gelöst werden. Bei -20°C fiel die Substanz in feinkristalliner Form aus und liess sich über eine Fritte abfiltrieren. Trocknen im HV bei Raumtemperatur.

d) Bestimmung des Molekulargewichts nach Swietoslawski:

Lösungsmittel: Diäthyläther (K_{ebull.} = 1.83°C/Mol)

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δ T	MG
16.7 g	0.244 g	0.118	226.58
19.9 g	0.312 g	0.126	227.71
M _{gef.} = 227.15	(ber. f. (C ₆ H ₅ O) ₂ PH·BH ₃)	=	232.04)

e) Bestimmung von Phosphor: Die Substanz wurde in der Parr-Bombe aufgeschlossen und die Phosphorsäure als Ammoniummolybdat-phosphat gefällt.

Einwaage Substanz	Phosphor gef.	% P
0.301 g	0.0383 g	12.72
	(ber. f. $(C_6H_5O)_2PH \cdot BH_3$)	13.35)

f) Bestimmung von Bor: Die Substanz wurde mit Methanol und konz. H_2SO_4 am Rückfluss gekocht und der entstandene Borsäureester abdestilliert. Bestimmung von Bor als Borsäure, nach Verseifung des Esters, durch Titration mit Natronlauge.

Einwaage Substanz	Verbrauch 0.1n NaOH	B	% B
0.367 g	16.4 ml	0.0178 g	4.84
	(ber. f. $(C_6H_5O)_2PH \cdot BH_3$)	=	4.66)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $(PhO)_2PCl$ mit $LiBH_4$ (Molverhältnis 1: 1) entsteht unter gleichzeitiger Bildung von 1 Mol $LiCl$ Diphenoxyphosphin-borin $(PhO)_2PH \cdot BH_3$: $(PhO)_2PCl + LiBH_4 \rightarrow (PhO)_2PH \cdot BH_3 + LiCl$ (vgl. Ergebnis von Versuch 26).

Versuch 26: Zersetzung von Diphenoxy-phosphin-borin $(PhO)_2PH \cdot BH_3$ mit Methanol

Der bei Versuch 25 erhaltene Festkörper wurde im Bombenrohr bei $100^\circ C$ mit methanolischer HCl zersetzt (Versuchsdurchführung wie bei Versuch 22).

Bestimmung von Wasserstoff:

Einwaage Substanz: 0.211 g

$$p = 74 \text{ mm Hg, } v = 658 \text{ ml, } T = 294^\circ K$$

$$H_2 = 2.65 \text{ mMol} \quad H = 1.36 \%$$

$$(\text{ber. f. } (C_6H_5O)_2PH \cdot BH_3 = 1.30 \%)$$

Bestimmung von Bor: Die methanolische Lösung wurde mit dem gebildeten Borsäureester im Hochvakuum abdestilliert und Bor nach Verseifung des Esters als Borsäure titriert.

Verbrauch 0.1n NaOH	B _{gef.}	% B
8.6	0.0094 g	4.41
(ber. f. $(C_6H_5O)_2PH \cdot BH_3$)	=	4.66)
Verhältnis B : H = 1 : 3.08		

Ergebnis: Das Verhältnis B : H = 1 : 3.08 zeigt, dass es sich bei der isolierten Substanz wirklich um ein Additionsprodukt von BH_3 an das Diphenoxy-phosphin $(PhO)_2PH$ handelt (vgl. Ergebnis von Versuch 25).

Versuch 27: Umsetzung von Brenzcatechino-phosphor-chlorid ($C_6H_4O_2$)PCl mit Lithiumboranat

Reaktionsdurchführung wie bei Versuch 16.

Brenzcatechino-phosphor-chlorid: 2.25 g = 12.9 mMol in 30 ml Äther
Lithiumboranat: 12.9 mMol in 40 ml abs. Äther

Die Reaktion wurde bei $-10^{\circ}C$ durchgeführt. Es bildete sich ein weißer, schnell absitzender Niederschlag von Lithiumchlorid. Während der Reaktion war geringfügige Wasserstoffentwicklung zu bemerken. Nach Einfrieren und Abtöplen des Wasserstoffs konnte der Äther im HV abdestilliert werden. Der weiße Rückstand wurde mit Äther versetzt, ausgewaschen und abfiltriert.

a) Bestimmung von Wasserstoff:

$$p = 13 \text{ mm Hg}, \quad v = 655 \text{ ml}, \quad T = 297^{\circ}K$$

$$H_2 = 0.46 \text{ mMol}$$

Wasserstoffentwicklung wurde bisher bei keiner der Umsetzungen von Phosphor-chloriden und Lithiumboranat beobachtet. Auf Grund ihrer Geringfügigkeit ist sie einer Nebenreaktion zuzuschreiben.

b) Bestimmung von Diboran: Das Destillat wurde mit Wasser zersetzt und Diboran als Borsäure bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH	BH_3 gef.
8.7 ml	0.87 mMol

c) Bestimmung von Lithiumchlorid: Der weiße Rückstand wurde in Wasser gelöst und Lithiumchlorid durch Titration des Chlorids nach Volhard bestimmt.

$$LiCl_{\text{gef.}} \quad 12.42 \text{ mMol} \quad LiCl_{\text{theo.}} = 12.90 \text{ mMol}$$

$$\text{Fehler: } -3.7\%$$

d) Isolierung des Reaktionsprodukts: Aus dem ätherischen Filtrat wurde nach Abdampfen des Äthers im HV eine weiße Substanz gewonnen. Nach Auflösen in Benzol bei Raumtemperatur unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluss konnte der Festkörper nach Zugabe von Petroläther bei tieferer Temperatur wieder ausgefällt werden.

Ergebnis: Brenzcatechino-phosphor-chlorid und Lithiumboranat (Molverhältnis 1 : 1) reagieren miteinander unter Bildung von 1 Mol LiCl (vgl. Ergebnis von Versuch 28). Die gleichzeitig auftretenden Mengen H_2 und BH_3 sind zu vernachlässigen: $(C_6H_4O_2)PCl : H_2 : BH_3 = 1 : 0.04 : 0.04$.

Versuch 28: Zersetzung von Brenzcatechinophosphin-borin ($C_6H_4O_2$)PH·BH₃ mit methanolischer HCl

Das Reaktionsprodukt der Umsetzung von Brenzcatechino-phosphor-chlorid mit Lithiumboranat war nicht vollständig rein zu erhalten. Um trotz des Fehlens der quantitativen Analyse einen Beweis für seine Struktur zu erhalten, wurde das Verhältnis von Bor zu Hydridwasserstoff bestimmt.

Auf das Reaktionsprodukt wurde nach Abdampfen des Äthers am HV abs. Methanol aufkondensiert und die Substanz bei möglichst tiefer Temperatur 0°C darin gelöst. Wasserstoffentwicklung war dabei nicht zu beobachten. In Form der methanolischen Lösung konnte die Substanz bequem in ein Bombenrohr überführt werden. Nach Aufkondensieren von HCl im Hochvakuum wurde das Bombenrohr mit einer langen Kapillare abgeschmolzen. Langsame Zersetzung unter H₂-Entwicklung trat schon bei +10°C ein. Die Zersetzung wurde durch Temperaturerhöhung auf +50°C beschleunigt und quantitativ zu Ende gebracht.

Bestimmung von Wasserstoff:

$$p = 254 \text{ mm Hg, } v = 681 \text{ ml, } T = 293^\circ\text{K}$$

$$\underline{H_2 = 9.46 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Bor: Die methanolische Lösung wurde mit dem gebildeten Borsäureester im HV abdestilliert und Bor nach Verseifen des Esters als Borsäure bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH	B _{gef.}
33.4 ml	3.34 mMol

$$\text{Verhältnis B : H} = 1 : 2.83.$$

Ergebnis: Bei Berücksichtigung des Verhältnisses B : H = 1 : 2.83 und des bei Versuch 27 erhaltenen Lithiumchloridwerts lässt sich sagen, dass bei der Umsetzung von Brenzcatechino-phosphor-chlorid mit Lithiumboranat im Verhältnis 1 : 1 das BH₃-Addukt des Brenzcatechino-phosphins entsteht: $(C_6H_4O_2)PCl + LiBH_4 \rightarrow (C_6H_4O_2)PH \cdot BH_3 + LiCl$.

D. Pyrolyse der Oxyphosphin-borine $(RO)_nPH_{3-n} \cdot BH_3$

Versuch 29: Pyrolyse von Methoxyphosphin-borin $(MeO)PH_2 \cdot BH_3$

Methoxyphosphin-borin wurde im Bombenrohr unter HV bei verschiedenen Temperaturen thermisch zersetzt und die Reaktionsprodukte sorgfältig bestimmt.

Das Einkondensieren von Methoxyphosphin-borin in ein Bombenrohr machte wegen der durch feinstverteiltes Quecksilber katalysierten Wasserstoffabspaltung

und der dadurch verursachten Verschlechterung des Hochvakuum Schwierigkeiten. Es wurde dann so verfahren, dass das Methoxyphosphin-borin in einer gewogenen Menge Äther, die aus einer Ampulle aufkondensiert wurde, aufgelöst und die Lösung mittels einer Pipette in das Bombenrohr übertragen wurde. Der Äther wurde dann aus dem Bombenrohr im HV bei -50°C wieder abdestilliert, fraktioniert und zur Kontrolle zurückgewogen.

Das Bombenrohr mit dem Methoxyphosphin-borin wurde am HV mit einer langen Kapillare abgeschmolzen und das Methoxyphosphin-borin durch Differenzwägung bestimmt. In einem Wasserbad, das durch ein Kontaktthermometer und eine Heizschlange auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte, erfolgte die thermische Zersetzung. Bei höheren Temperaturen als 100°C wurde anstelle des Wasserbads ein Ölbad verwendet, das ebenso ausgerüstet war.

Das Bombenrohr mit Methoxyphosphin-borin wurde 3 Tage bei 30°C gehalten und nach vollständigem Verschwinden der Flüssigkeit im HV mit einem Bombenrohröffner aufgebrochen. Nach Abtöplern des gebildeten Wasserstoffs wurden alle bis Raumtemperatur flüchtigen Produkte im HV abdestilliert. Zum Abtrennen des Phosphins vom Diboran wurde Methanol aufkondensiert, um alles Diboran zu zersetzen. Der dabei entstandene Wasserstoff wurde bestimmt und der Rückstand aus einem Kühlbad von -15°C fraktioniert kondensiert (Falle I -30°C , Falle II -100°C , Falle III -120°C , Falle IV fl. Stickstoff). Die Fraktion I und II wurden vereinigt und der enthaltene Borsäureester bestimmt. Aus den Fraktionen III und IV liess sich Phosphin durch fraktionierte Destillation bei -120°C gewinnen. Es wurde gravimetrisch bestimmt und zur Kontrolle eine Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas durchgeführt.

Äther eingewogen:	10.563 g	Substanzeinwaage:	0.654 g
Äther zurückgewogen:	10.559 g	=	8.4 mMol
Differenz:	0.004 g		

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 218 \text{ mm Hg, } v = 679 \text{ ml, } T = 296^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{H_2 = 8.01 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Phosphin: Phosphin konnte bei diesem Versuch nicht nachgewiesen werden.

Auswaage: 0.002 g

Bestimmung des Hydridwasserstoffs:

$$p = 101 \text{ mm Hg, } v = 660 \text{ ml, } T = 297^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{H_2 = 3.60 \text{ mMol}}$$

Dieser Wasserstoff wurde auf das im Destillat enthaltene Diboran bezogen, um eine Bestimmung von Diboran und Borsäureester nebeneinander zu ermöglichen.

$$\underline{\text{BH}_3 = 1.20 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Borsäureester: Die methanolische Lösung wurde verseift und Borsäureester als Borsäure bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH

16.1 ml

davon aus BH_3

Gesamtmenge Ester

1.61 mMol

1.20 mMol

Für den bei der Zersetzung entstandenen Borsäureester ergibt sich:

0.41 mMol $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$

Ergebnis: Bei der Pyrolyse von $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ (30°) entsteht rund 1 Mol H_2 , daneben $(\text{BH}_3)_2$ und $\text{B}(\text{OMe})_3$.

Versuch 30: vgl. Versuch 29

Das Bombenrohr mit Methoxyphosphin-borin wurde etwa einen Tag bei $+70^\circ\text{C}$ gehalten.

Äther eingewogen: 8.991 g

Substanzeinwaage: 0.475 g

Äther zurückgewogen: 8.985 g

= 6.10 mMol

Differenz: 0.006 g

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$p = 168 \text{ mm Hg}, \quad v = 677 \text{ ml}, \quad T = 294^\circ\text{K}$

$\text{H}_2 = 6.21 \text{ mMol}$

Bestimmung von Phosphin:

Auswaage von PH_3 im Gaskölbchen: 0.007 g PH_3 gef. = 0.2 mMol

Bestimmung des Molekulargewichts nach Dumas:

$p = 32 \text{ mm Hg}, \quad v = 122 \text{ ml}, \quad T = 294^\circ\text{K}$

$\text{PH}_3 = 0.21 \text{ mMol}$

$M_{\text{gef.}} = 33.3 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$

Bestimmung des Hydridwasserstoffs:

$p = 106 \text{ mm Hg}, \quad v = 674 \text{ ml}, \quad T = 294^\circ\text{K}$

$\text{H}_2 = 3.89 \text{ mMol}$

Dieser Wasserstoffwert wurde auf das im Destillat enthaltene Diboran bezogen, um eine Bestimmung von Diboran neben Borsäureester zu ermöglichen.

$$\underline{\text{BH}_3 = 1.29 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Borsäureester: Die methanolische Lösung wurde verseift und Borsäureester als Borsäure bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH	Gesamtmenge Ester
29.1 ml	2.91 mMol
davon aus BH_3	<u>1.29 mMol</u>

Für den bei der Zersetzung entstandenen Borsäure-
ester ergibt sich: 0.62 mMol

Ergebnis: vgl. Versuch 29 und 32.

Versuch 31: vgl. Versuch 29

Das Bombenrohr mit Methoxyphosphin-borin wurde einige Stunden auf 120°C erhitzt.

Äther eingewogen:	10.812 g	Substanzeinwaage:	0.725 g
Äther zurückgewogen:	10.806 g		= 9.3 mMol
Differenz:	<u>0.006 g</u>		

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 238 \text{ mm Hg}, \quad v = 680 \text{ ml}, \quad T = 298^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 8.73 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Phosphin:

Auswaage von PH_3 im Gaskölbchen: 0.038 g PH_3 gef. = 1.12 mMol

Bestimmung des Molekulargewichts nach Dumas:

$$p = 40 \text{ mm Hg}, \quad v = 523 \text{ ml}, \quad T = 296^\circ\text{K}$$

$$\text{PH}_3 = 1.13 \text{ mMol}$$

$$M_{\text{gef.}} = 33.6 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Bestimmung des Hydridwasserstoffs:

$$p = 219 \text{ mm Hg}, \quad v = 680 \text{ ml}, \quad T = 295^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 8.09 \text{ mMol}}$$

Dieser Wasserstoffwert wurde auf das im Destillat enthaltene Diboran bezogen, um eine Bestimmung von Diboran neben Borsäureester zu ermöglichen.

$$\underline{\text{BH}_3 = 2.7 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Borsäureester: Die methanolische Lösung wurde verseift und Borsäureester als Borsäure titriert.

Verbrauch 0.1n NaOH

38.9 ml

Gesamtmenge Ester

3.89 mMol

davon aus BH_3

2.70 mMol

Für den bei der Zersetzung entstandenen

Borsäureester ergibt sich

1.19 mMol $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$

Ergebnis: vgl. Versuche 29 und 32.

Versuch 32: vgl. Versuch 29

Das Bombenrohr mit Methoxyphosphin-borin wurde einige Stunden auf 180°C erhitzt.

Äther eingewogen: 11.131 g

Substanzeinwaage: 0.677 g

Äther zurückgewogen: 11.127 g

= 8.7 mMol

Differenz: 0.004 g

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$p = 319 \text{ mm Hg}$, $v = 683 \text{ ml}$, $T = 296^\circ\text{K}$

$\text{H}_2 = 11.8 \text{ mMol}$

Bestimmung von Phosphin:

Auswaage von PH_3 im Gaskölbchen: 0.082 g PH_3 gef. = 2.41 mMol

Bestimmung des Molekulargewichts nach Dumas:

$p = 85 \text{ mm Hg}$, $v = 525 \text{ ml}$, $T = 296^\circ\text{K}$

$\text{PH}_3 = 2.42 \text{ mMol}$

$M_{\text{gef.}} = 33.9$ $M_{\text{theo.}} = 34.00$

Bestimmung des Hydridwasserstoffs:

$p = 180 \text{ mm Hg}$, $v = 676 \text{ ml}$, $T = 295^\circ\text{K}$

$\text{H}_2 = 6.61 \text{ mMol}$

Dieser Wasserstoffwert wurde auf das im Destillat enthaltene Diboran bezogen, um eine Bestimmung von Diboran neben Borsäureester zu ermöglichen.

$\text{BH}_3 = 2.20 \text{ mMol}$

Bestimmung von Borsäureester: Die methanolische Lösung wurde verseift und der Borsäureester als Borsäure bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH

36.2 ml

Gesamtmenge Ester

3.62 mMol

davon aus BH_3 2.20 mMol

Für den bei der Zersetzung entstandenen

Borsäureester ergibt sich:

1.42 mMol $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$

Ergebnis: Die thermische Zersetzung von $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ führt unter Abgabe von 1 Mol H_2 und darüber zu einem weissen, durch gelbe Produkte verunreinigten Festkörper. Die als Nebenreaktion beobachtbare BH_3 -, $\text{B}(\text{OMe})_3$ - und PH_3 - Abgabe verstärkt sich mit steigender Pyrolysetemperatur (vgl. Versuche 29-31).

Versuch 33: Polymeres Methoxy-borphenosphin $[(\text{MeO})\text{PH}-\text{BH}_2]_x$

Bei der thermischen Zersetzung von Methoxyphosphin-borin bei tieferen Temperaturen entsteht in der Hauptsache ein fester weisser Körper, der durch gelbe Flocken verunreinigt ist. Aus diesem Festkörper konnten weder durch Sublimationsversuche noch mit verschiedenen Lösungsmitteln niedermolekulare Substanzen gewonnen werden.

Zur Bestimmung der Struktur wurde eine Verhältnisanalyse von Bor, Phosphor und Wasserstoff gemacht. Wegen des etwas gummiartigen Verhaltens war eine Einwaage zu einer quantitativen Analyse nicht möglich. Eine Molekulargewichtsbestimmung scheiterte an der vollständigen Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Das Verhältnis Bor und Wasserstoff konnte leicht bestimmt werden, da sich der Festkörper schon bei Raumtemperatur mit Methanol quantitativ solvolysieren liess. Die Solvolyse wurde im HV durchgeführt und nach Abtöplern des entstandenen Wasserstoffs der Borsäureester im Destillat bestimmt.

Bestimmung von Wasserstoff:

$$\begin{aligned} p &= 76 \text{ mm Hg, } v = 658 \text{ ml, } T = 293^\circ\text{K} \\ \underline{\text{H}_2} &= \underline{2.74 \text{ mMol}} \end{aligned}$$

Bestimmung von Bor:

Verbrauch 0.1n NaOH	$B_{\text{gef.}}$
13.1	1.31 mMol
Verhältnis B : H	= 1 : 2.09.

Die Phosphorbestimmung machte lange Schwierigkeiten, da die gelbe, phosphorhaltige Substanz nicht abgetrennt werden konnte. Bei einem Versuch wurde dann einmal eine Substanz erhalten, die nur wenig durch gelbe Körper verunreinigt war. Aus dieser wurde nach Aufschluss in der Parr-Bombe das Verhältnis Bor zu Phosphor bestimmt.

Bestimmung von Bor: Nach dem Aufschluss in der Parr-Bombe wurde die Substanz längere Zeit mit konz. H_2SO_4 und Methanol am Rückfluss gekocht und der gebildete Borsäureester abdestilliert.

Verbrauch 0.1n NaOH	$B_{\text{gef.}}$
42.1 ml	4.21 mMol

Bestimmung von Phosphor: Im Rückstand obiger Bestimmung wurde die Phosphorsäure als Ammoniummolybdatphosphat bestimmt.

$$0.151 \text{ g (P gef.)} = 4.87 \text{ mMol P}$$

$$\text{Verhältnis B : P} = 1 : 1.16$$

Ergebnis: Aus den gefundenen Verhältnissen kann der Schluss gezogen werden, dass es sich um einen polymeren Körper der Zusammensetzung $[(\text{MeO})\text{PH} \cdot \text{BH}_2]_x$ handelt.

Versuch 34: Pyrolyse von Phenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$

Da eine direkte Isolierung des Phenoxyphosphin-borins nicht möglich war, wurde der Rückstand des ätherischen Filtrats nach der Umsetzung von Phenoxyphosphor-dichlorid mit Lithiumboranat (vgl. Versuche 18 und 19) direkt an der Hochvakuum-Apparatur im HV bei 30° thermisch zersetzt. Das Phenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ wurde dem eingesetzten Phosphorchlorid $(\text{PhO})\text{PCl}_2$ gleichgesetzt.

Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgte wie bei Versuch 29.

Eingesetztes Phenoxy-phosphor-dichlorid: $1.19 \text{ g} = 6.1 \text{ mMol}$

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 45 \text{ mm Hg, } v = 657 \text{ ml, } T = 293^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 1.62 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Phosphin: Das gefundene Phosphin wurde volumetrisch bestimmt.

$$p = 127 \text{ mm Hg, } v = 532 \text{ ml, } T = 293^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{PH}_3 \text{ gef.} = 3.70 \text{ mMol}}$$

Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas:

$$p = 56 \text{ mm Hg, } v = 525 \text{ ml, } T = 294^\circ\text{K}$$

$$\text{PH}_3 = 1.60 \text{ mMol } G = 0.053 \text{ g}$$

$$\underline{M_{\text{gef.}} = 33.12 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00}$$

Bestimmung des Hydridwasserstoffs:

$$p = 360 \text{ mm Hg, } v = 688 \text{ ml, } T = 294^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 13.50 \text{ mMol}}$$

Dieser Wasserstoffwert wurde auf das im Destillat enthaltene Diboran bezogen:

$$\underline{\text{BH}_3 = 4.50 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Borsäureester: Die methanolische Lösung wurde verseift und Borsäureester als Borsäure bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH	Gesamtmenge Ester
45.2 ml	4.52 mMol
davon BH_3	<u>4.50 mMol</u>
Fehler:	0.02 mMol = 0.5%

Ergebnis: Bei der Pyrolyse von $(\text{PhO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ (30°) entstehen als flüchtige Produkte: H_2 , $(\text{BH}_3)_2$ und PH_3 .

Versuch 35: vgl. Versuch 34

Eingesetztes Phenoxy-phosphor-dichlorid: 1.62 g = 8.9 mMol
Pyrolyse bei 100°C .

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 123 \text{ mm Hg, } v = 660 \text{ ml, } T = 295^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 4.41 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Phosphin: Das gefundene Phosphin wurde volumetrisch bestimmt.

$$p = 169 \text{ mm Hg, } v = 535 \text{ ml, } T = 295^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{PH}_3 = 4.91 \text{ mMol}}$$

Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas:

$$p = 45 \text{ mm Hg, } v = 524 \text{ ml, } T = 296^\circ\text{K}$$

$$\text{PH}_3 = 1.28 \text{ mMol } G = 0.043$$

$$M_{\text{gef.}} = 33.6 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Bestimmung des Hydridwasserstoffs:

$$p = 423 \text{ mm Hg, } v = 682 \text{ ml, } T = 296^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 15.61 \text{ mMol}}$$

Dieser Wasserstoffwert wurde auf das im Destillat vorhandene Diboran bezogen:

$$\underline{\text{BH}_3 = 5.20 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Borsäureester: Die methanolische Lösung wurde verseift und Borsäureester als Borsäure bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH	Gesamtmenge Ester
52.4 ml	5.24 mMol
davon aus BH_3	<u>5.20 mMol</u>
Fehler:	0.04 mMol = 0.76%

Ergebnis: Wie bei Versuch 34. Die H_2 -Abgabe hat sich verstärkt (100°).

Versuch 36: Pyrolyse von Diphenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$

Diphenoxyphosphin-borin wurde in einer Falle direkt an der Hochvakuum-Apparatur bei 65°C thermisch zersetzt. Nach einiger Stunden hatte sich aus der Schmelze ein weisser, fester Körper gebildet. Die Trennung der flüchtigen Reaktionsprodukte wurde wie bei Versuch 29 vorgenommen. Dabei konnte aber nur Wasserstoff isoliert werden.

Substanzeinwaage: $2.39 \text{ g} = 10.3 \text{ mMol}$.

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 262 \text{ mm Hg}, \quad v = 682 \text{ ml}, \quad T = 295^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 9.71 \text{ mMol.}}$$

Die weisse, poröse Substanz im Rückstand wurde pulverisiert, mit Äther ausgewaschen und im HV bei Raumtemperatur getrocknet.

Analyse:

Bestimmung von Phosphor: Die Substanz wurde in der Parr-Bombe aufgeschlossen und die Phosphorsäure als Ammoniummolybdato-phosphot gefällt.

Substanzeinwaage	Phosphor gef.	% P
0.095 g	0.096 g	10.1 %
	0.31 mMol = 3.26 mMol/g	

Bestimmung von Bor: Die Substanz wurde mit Methanol und konz. H_2SO_4 am Rückfluss gekocht und der Borsäureester abdestilliert.

Bestimmung von Bor als Borsäure.

Substanzeinwaage	Verbrauch 0.1n NaOH	B _{gef.}	% B
0.159 g	5.2 ml	0.0056 g	3.55
		0.52 mMol	
		= 3.27 mMol/g	

Bestimmung von Wasserstoff:

Substanzeinwaage: $0.192 \text{ g} = 0.63 \text{ mMol}$

a) Zersetzung mit Methanol:

$$p = 10 \text{ mm Hg}, \quad v = 122 \text{ ml}, \quad T = 297^\circ\text{K}$$

$$\text{H}_2 = 0.66 \text{ mMol}$$

b) Zersetzung mit HCl:

$$p = 9 \text{ mm Hg}, \quad v = 122 \text{ ml}, \quad T = 297^\circ\text{K}$$

$$\text{H}_2 = 0.59 \text{ mMol}$$

Gesamtmenge Wasserstoff: 1.25 mMol H_2 , entsprechend 6.51 mMol g.

Ergebnis: Auf 1 Mol $(PhO)_2PH \cdot BH_3$ wird 1 Mol H_2 entwickelt. Im Reaktionsprodukt ist das Molverhältnis $P : B : H$ (hydr.) = 1 : 1 : 2. Der Hydridwasserstoff wird in 2 Stufen abgegeben.

Versuch 37: vgl. Versuch 36

Substanzeinwaage: 2.58 g = 11.1 mMol

Pyrolyse bei 100°C

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 275 \text{ mm Hg, } v = 682 \text{ ml, } T = 295^\circ K$$

$$\underline{H_2 = 10.2 \text{ mMol}}$$

Verhältnis zur Substanzeinwaage: $(PhO)_2PH \cdot BH_3 : H_2 = 1 : 0.92$

Ergebnis: Bei der thermischen Zersetzung von Diphenoxyphosphin-borin entsteht unter Abspaltung von 1 Mol H_2 ein polymerer, weisser Körper. Die Wasserstoffabspaltung deutet auf die Entstehung eines kettenförmigen Produkts $[(PhO)_2P-BH_2]_x$ hin (vgl. Versuch 36). Bei der Behandlung mit Äther muss auf Grund der Analysenwerte ein Monoätherat $[(PhO)_2P \cdot BH_2 \cdot OR_2]_x$ entstanden sein (vgl. S. 47).

E. Freisetzung der Oxyphosphine $(RO)_nPH_3-n$ aus ihren BH_3 -Addukten

Versuch 38: Umsetzung von Methoxyphosphin-borin $(MeO)PH_2 \cdot BH_3$ mit Trimethylamin

Methoxyphosphin-borin wurde mit Trimethylamin bei Raumtemperatur im Bombenrohr umgesetzt. Das Methoxyphosphin-borin wurde zu diesem Zweck in ätherischer Lösung in das Bombenrohr eingebracht, der Äther im HV abdestilliert und das zurückbleibende Methoxyphosphin-borin durch Differenzwägung bestimmt. Aus dem Vorratskolben wurde eine gemessene Menge Trimethylamin im HV aufkondensiert und das Bombenrohr mit einer langen Kapillare abgeschmolzen. Bei $-10^\circ C$ trat Reaktion ein unter Bildung schwarzbrauner Flocken. Die Reaktion wurde bei $0^\circ C$ vorgenommen und das Bombenrohr zwei Tage auf dieser Temperatur gehalten.

Nach Öffnen des Bombenrohrs am HV mittels eines Bombenrohröffners wurden alle flüchtigen Produkte abdestilliert. Durch fraktionierte Kondensation (Falle I $-20^\circ C$, Falle II $-100^\circ C$, Falle III fl. Luft) konnten die abdestillierten Produkte in drei Fraktionen getrennt werden. Durch fraktionierte Destillation liess sich die III. Fraktion nochmals in zwei einzelne Fraktionen trennen.

Substanzeinwaage: 0.991 g. = 12.72 mMol. Äther einges.: 12.56
 Äther zurückgew.: 12.56

Trimethylamin:

$p = 318 \text{ mm Hg, } v = 1408 \text{ ml, } T = 296^{\circ}\text{K}$
 $(\text{CH}_3)_3\text{N} = 24.24 \text{ mMol}$

Bestimmung von Phosphin: Die III.Fraktion liess sich in Trimethylamin und geringe Mengen Phosphin trennen.

Auswaage im Gaskölbchen: $\text{PH}_3 \text{ gef.} = 0.067 \text{ g} = 1.98 \text{ mMol}$

Bestimmung des Molekulargewichts nach Dumas:

$p = 69 \text{ mm Hg, } v = 526 \text{ ml, } T = 295^{\circ}\text{K}$
 $\text{PH}_3 = 1.97 \text{ mMol}$
 $M_{\text{gef.}} = 34.01 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$

Bestimmung von überschüssigem Trimethylamin:

$p = 135 \text{ mm Hg, } v = 1408 \text{ ml, } T = 295^{\circ}\text{K}$
 $(\text{CH}_3)_3\text{N} = 10.33 \text{ mMol}$

Verbrauch Trimethylamin: 13.91 mMol

Bestimmung von Methanol (Fraktion II):

$0.398 \text{ g } (\text{CH}_3\text{OH gef.}) = 12.41 \text{ mMol } \text{CH}_3\text{OH.}$

Zur Identifizierung der Flüssigkeit als Methanol wurde der Dampfdruck im Bereich -10°C bis $+40^{\circ}\text{C}$ bestimmt und mit den Tabellenwerten des Dampfdrucks von Methanol verglichen. Die Badtemperatur wurde über ein Kontaktthermometer konstant gehalten, während die genaue Temperaturmessung durch ein geeichtes $1/10^{\circ}\text{C}$ Thermometer erfolgte.

<u>T °C</u>	<u>p mm Hg I</u>	<u>p mm Hg II</u>	<u>p mm Hg theo.</u>
-10.0	15	16	15.5
0.0	29	29	29.6
6.0	47	48	45.0
10.0	55	56	54.7
15.0	76	75	74.0
20.0	97	97	96.0
30.0	162	162	160
40.0	263	262	260.5

Bestimmung von Trimethylamin-borazan: Die I.Fraktion bestand aus den langen, glänzenden Nadeln von Trimethyl-borazan, das sich im HV bei Raumtemperatur schnell sublimieren lässt. Das Borazan wurde in eine Falle sublimiert und zur quantitativen Bestimmung in ein Wägegöläschen gebracht.

$$0.950 \text{ g (Trimethyl-borazan gef.)} = 13.02 \text{ mMol}$$

Bestimmung von Phosphor im Rückstand: Der schwarzbraune Rückstand wurde mit HNO_3 oxydiert und Phosphorsäure als Ammoniummolybdat-phosphat bestimmt.

Gesamtrückstand: 0.339 g

Substanzeinwaage zur Phosphorbestimmung: 0.084 g

	0.080 g (P gef.) = 2.58 mMol P (insgesamt also: 10.32 mMol P;	
Einwaage:	0.084 g	zusammen mit PH_3 : 12.29 mMol P).
Differenz:	0.004 g = 5%	

Der Phosphorgehalt des Rückstands beträgt somit 95%.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit NMe_3 entstand unter Verbrauch von etwas mehr als 1 Mol NMe_3 , 1 Mol $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$, 1 Mol MeOH und ein schwarzbrauner Rückstand, der 95% Phosphor enthält ($(\text{PH})_x$ + etwas Trimethylamin; vgl. Diplomarbeit), neben einer geringen Menge Phosphin (entstanden durch geringe Disproportionierung von $(\text{PH})_x$).

Versuch 39: Umsetzung von Äthoxyphosphin-borin $(\text{MeO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit Trimethylamin

Äthoxyphosphin-borin wurde mit überschüssigem Trimethylamin im Bombenrohr bei Raumtemperatur umgesetzt. Das Bombenrohr wurde erst auf tieferer Temperatur gehalten und, nachdem die Reaktion erst bei -10°C eintrat, langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Umsetzung verlief wie bei Versuch 38, die Trennung der Reaktionsprodukte wurde wie dort vorgenommen.

Substanzeinwaage:	1.407 g	Äther eingewogen:	15.66 g
	= 15.3 mMol	Äther zurückgewogen:	<u>15.66 g</u>

Trimethylamin:

$$p = 357 \text{ mm Hg, } v = 1408 \text{ ml, } T = 296^\circ\text{K}$$

$$\underline{(\text{CH}_3)_3\text{N} = 27.22 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Phosphin: Die Fraktion III liess sich in Trimethylamin und geringe Mengen Phosphin trennen.

Auswaage im Gaskölbchen: $0.074 \text{ g} = 2.18 \text{ mMol } \text{PH}_3$

Bestimmung des Molekulargewichts nach Dumas:

$$p = 56 \text{ mm Hg, } v = 526 \text{ ml, } T = 297^\circ\text{K}$$

$$\text{PH}_3 = 1.59 \text{ mMol } G = 0.0563 \text{ g}$$

$$M_{\text{gef.}} = 35.4 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Bestimmung von überschüssigem Trimethylamin:

$$p = 124 \text{ mm Hg, } v = 1408 \text{ ml, } T = 297^{\circ}\text{K}$$

$$(\text{CH}_3)_3\text{N} = 9.42 \text{ mMol}$$

Verbrauch Trimethylamin: 17.79 mMol

Bestimmung von Äthanol (Fraktion II):

$$0.708 \text{ g (C}_2\text{H}_5\text{OH gef.)} = 15.37 \text{ mMol C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

Zur Identifizierung der Flüssigkeit als Äthylalkohol wurde der Dampfdruck im Bereich von $+6^{\circ}\text{C}$ bis $+40^{\circ}\text{C}$ gemessen und mit den Tabellenwerten des Dampfdrucks von Äthylalkohol verglichen.

<u>T °C</u>	<u>p mm Hg I</u>	<u>p mm Hg II</u>	<u>p mm Hg theo.</u>
6.0	19		18.84
7.0		21	20.04
7.6	21		20.81
9.9	24		23.94
11.5		26	26.39
12.8		29	28.55
14.0	30	31	30.69
15.8	34		34.22
17.8		39	38.59
21.0	46	46	46.69
25.1	60		59.03
26.8		65	65.48
28.7	72		72.89
30.0	79	80	78.41
40.0	134	135	133.00

Um einen weiteren Beweis für das Vorliegen von Äthanol zu erhalten wurde eine gewogene Probe in eine ätherische Lösung von Lithiumalanat einkondensiert und nach Auftauen im HV der sich entwickelnde Wasserstoff gemessen.

Substanzeinwaage: $0.278 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH} = 6.03 \text{ mMol}$

Bestimmung von Wasserstoff:

$$p = 165 \text{ mm Hg, } v = 677 \text{ ml, } T = 296^{\circ}\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 6.05 \text{ mMol}}$$

Bezieht man diesen Wert auf Äthylalkohol ($n = 6.05 \text{ mMole}$ wiegen 0.278 g), so errechnet sich ein Molekulargewicht

$$M_{\text{gef.}} = 45.62$$

$$M_{\text{theo. (C}_2\text{H}_5\text{OH)}} = 46.07 \quad \text{Fehler: } -1\%$$

Bestimmung von Trimethylamin-borazan: Die I. Fraktion bestand aus den langen, glänzenden Nadeln von Trimethyl-borazan, das sich im HV bei Raumtemperatur schnell sublimieren lässt. Das Borazan wurde in eine Falle sublimiert und zur quantitativen Bestimmung in ein Wägegläschen gebracht.

$$1.120 \text{ g (Trimethylamin-borazan gef.)} = 15.35 \text{ mMol}$$

Bestimmung von Phosphor im Rückstand: Der schwarzbraune Rückstand wurde mit HNO_3 oxydiert und Phosphorsäure als Ammoniummolybdat-phosphat gefällt.

Gesamtrückstand: 0.415 g

Substanzeinwaage zur Phosphorbestimmung 0.091 g

$$0.086 \text{ g (P gef.)} = 2.78 \text{ mMol P (insgesamt also: 12.66 mMol P;}$$

Einwaage: 0.091 g

zusammen mit PH_3 :

$$\text{Differenz: } 0.005 \text{ g} = 5.5\% \text{ d. Einwaage}$$

$$14.84 \text{ mMol P}).$$

Der Phosphorgehalt des Rückstands beträgt somit 94.5%.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $(\text{EtO})\text{PH}_2\text{BH}_3$ mit NMe_3 entstehen unter Verbrauch von etwas mehr als 1 Mol NMe_3 Reaktionsprodukte: 1 Mol Trimethylamin-borazan, 1 Mol Äthylalkohol und ein schwarzbrauner Rückstand, der 94.5% Phosphor enthält $(\text{PH})_x$ + etwas Trimethylamin; vgl. Diplomarbeit, neben etwas Phosphin (entstanden durch geringe Disproportionierung von $(\text{PH})_x$).

Versuch 40: Umsetzung von Diäthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$ mit Trimethylamin

Diäthoxyphosphin-borin wurde mit überschüssigem Trimethylamin im Bombenrohr bei Raumtemperatur umgesetzt. Da das Diäthoxyphosphin-borin im HV schwer in das Bombenrohr einzudestillieren war, wurde es in ätherischer Lösung eingebracht und der vorher gewogene Äther abdestilliert. Nach Aufkondensieren von Trimethylamin wurde das Bombenrohr mit einer langen Kapillare abgeschmolzen und auf Raumtemperatur aufgetaut. Beide Komponenten mischten sich dabei langsam. Die Flüssigkeit blieb vollständig klar, Reaktion war keine zu beobachten.

Nach Öffnen des Bombenrohrs am HV wurden sämtliche flüchtigen Komponenten durch fraktionierte Kondensation getrennt. Im Bombenrohr blieb kein Rückstand. Bei der fraktionierten Kondensation (Falle I -10°C , Falle II -40°C , Falle III -120°C , Falle IV fl. Luft) konnten nur zwei Fraktionen I und II gefunden werden. Fraktion I erwies sich als nicht umgesetztes Diäthoxyphosphin-borin, Fraktion II als Trimethylamin.

Substanzeinwaage: 1.714 g

Äther eingewogen:

14.55 g

$$= 12.6 \text{ mMol}$$

Äther zurückgewogen:

14.55 g

Trimethylamin:

$$p = 688 \text{ mm Hg}, \quad v = 1408 \text{ ml}, \quad T = 295^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{(\text{CH}_3)_3\text{N} = 52.6 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von überschüssigem Trimethylamin:

$$p = 686 \text{ mm Hg}, \quad v = 1408 \text{ ml}, \quad T = 295^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{(\text{CH}_3)_3\text{N} = 52.5 \text{ mMol}}$$

Differenz zum eingesetzten Trimethylamin: 0.1 mMol

Ergebnis: NMe_3 setzt sich mit $(\text{EtO})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$ nicht unter Bildung von $\text{BH}_3\cdot\text{NMe}_3$ um. Die Reaktion verläuft damit nicht wie bei den Monooxy-phosphin-borinen (Versuche 38 und 39).

Versuch 41: Umsetzung von Diphenoxyphosphin-borin $(\text{PhO})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$ mit Bortrifluorid

Eine kleine Schliffalle NS 14.5 mit Diphenoxyphosphin-borin wurde über einen Mikrorückflusskühler direkt an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Aus der Apparatur wurde sorgfältig fraktioniertes Bortrifluorid-ätherat aufkondensiert und dann aufgetaut. Bis Raumtemperatur war keine Reaktion zu beobachten. Das eingesetzte Diphenoxyphosphin-borin löste sich unter Rühren mit einem Magnetrührer schnell im Bortrifluorid-ätherat zu einer farblosen Lösung.

Nach "Belüften" des Systems mit getrocknetem und gereinigtem Stickstoff (s. S. 91, Fussnote) wurde die Lösung kurze Zeit mit dem Fön erwärmt.

Alle bis Raumtemperatur flüchtigen Produkte wurden im HV abdestilliert. Aus dem Destillat konnte kein Diboran durch fraktionierte Destillation gewonnen werden. Der Rückstand war rein weiss und fest. Die Identität mit Diphenoxyphosphin-borin wurde durch Bestimmung des Schmelzpunkts (45°C) nachgewiesen.

Einwaage Diphenoxyphosphin-borin:	0.754 g
Diphenoxyphosphin-borin zurückgewogen:	0.763 g
Differenz:	+0.009 g
Einwaage Bortrifluorid-ätherat:	25.89 g
Rückwaage Bortrifluoridätherat:	25.88 g
Differenz:	0.01 g

Ergebnis: $(\text{PhO})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$ setzt sich mit BF_3 nicht unter Austausch von BH_3 gegen BF_3 um.

Versuch 42: Umsetzung von Äthoxyphosphin-borin $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit wasserfreiem Jodwasserstoff

Wasserfreier Jodwasserstoff wurde im HV sorgfältig fraktioniert (Jodwasserstoff sublimiert im HV schon unterhalb seines Schmelzpunkts) und auf Äthoxyphosphin-borin aufkondensiert. Bei einer Temperatur von -50°C fand heftige Reaktion unter starker Wasserstoffentwicklung statt. Der Falleninhalte färbte sich gelb bis braun, während die flüssige Phase tiefrotbraun gefärbt war. Nach dem Umsatz wurden alle bis Raumtemperatur flüchtigen Produkte abdestilliert. Aus dem Destillat konnte bei -100°C kein Diboran herausfraktioniert werden. Jodwasserstoff wurde bei -70°C absublimiert.

Es blieb eine geringe Menge einer Flüssigkeit zurück, die sorgfältig fraktioniert wurde. Es handelte sich dabei um Äthyljodid. Aus dem festen Rückstand konnte Phosphoniumjodid heraussublimiert werden.

Ergebnis: $(\text{EtO})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ reagiert mit HJ offenbar unter Jodierung der B-N-Bindungen ($>\text{B-H} + \text{HJ} \longrightarrow >\text{B-H} + \text{H}_2$). Der weitere Verlauf ist unübersichtlich.

F. Versuche zur Darstellung eines Phosphinoxyds OPH_3

Versuch 43: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Lithiumalanat

Eine ätherische Lösung von Lithiumalanat wurde in eine sorgfältig getrocknete Reaktionsfalle einpipettiert und diese direkt über einem 14,5 NS Schliffkern an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen. Nach Spülung des Systems mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff (s.S., Fussnote) wurde die ätherische Lithiumalanat-Lösung mit fl. Stickstoff eingefroren. Eine Kondensation von Feuchtigkeit war dabei im abgeschlossenen System nicht mehr zu befürchten. Anschliessend wurde ausgepumpt und das erzeugte HV mit dem Radiostaten geprüft.

Das Phosphor-oxy-chlorid wurde einer Ampulle entnommen, die an den Vortasteil der Hochvakuum-Apparatur angeschlossen war. Das Phosphor-oxy-chlorid wurde erst durch Differenzwägung der Ampulle bestimmt und dann eine entsprechende Menge Lithiumalanat vorgelegt. Das Phosphor-oxy-chlorid wurde auf die eingefrorene Lithiumalanat-Lösung aufkondensiert und dann eine Schicht Äther, der über Lithiumalanat abdestilliert wurde. In einem Kühlbad von -110°C (Petroläther, gekühlt mit einem kupfernen Kühler voll flüssiger Luft) blieb die Reaktionsfalle stehen, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war.

Nach Beendigung der Reaktion (Bildung eines weissen, sich beim Erwärmen gelb färbenden Niederschlags) wurde erneut mit fl. Stickstoff eingefroren und der entstandene Wasserstoff zur quantitativen Bestimmung über eine -180° Falle abgetöplert.

Zur Abtrennung des gebildeten Phosphins folgte eine fraktionierte Kondensation des flüchtigen Inhalts der Reaktionsfalle. Abdestilliert wurde bei -60°C über drei Fallen (Falle I -80°C , II -90°C , III -180°C). Fraktion I war reiner Äther. Die Fraktionen II und III wurden vereinigt und nochmals in derselben Weise fraktioniert kondensiert. Aus der dabei erhaltenen Fraktion destilliert das Phosphin quantitativ bei -120°C ab.

Nach diesem Verfahren wurden auch die Versuche 44 mit 46 abgewickelt.

Phosphor-oxy-chlorid: 1.257 g = 8.19 mMol
 Lithiumalanat: 10.1 mMol
 Gesamtmenge abs. Äther: 50 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$p = 231 \text{ mm Hg}, \quad v = 679 \text{ ml}, \quad T = 295^{\circ}\text{K}$
 $\underline{\text{H}_2 = 8.52 \text{ mMol}}$

Bestimmung von Phosphin:

$p = 267 \text{ mm Hg}, \quad v = 544 \text{ ml}, \quad T = 296^{\circ}\text{K}$
 $\underline{\text{PH}_3 = 7.86 \text{ mMol}}$

Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas:

$p = 51 \text{ mm Hg}, \quad v = 524 \text{ ml}, \quad T = 296^{\circ}\text{K}$
 $\text{PH}_3 = 1.45 \text{ mMol}, \quad G = 0.48 \text{ g}$
 $M_{\text{gef.}} = 33.1 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$

Ergebnis: OPCl_3 und LiAlH_4 (Molverhältnis 4 : 5) reagieren miteinander unter Bildung von 1 Mol H_2 und 1 Mol PH_3 je Mol OPCl_3 :
 $4 \text{ OPCl} + 5 \text{ LiAlH}_4 \longrightarrow 4 \text{ PH}_3 + 3 \text{ LiAlCl}_4 + 2 \text{ LiAlO}_2 + 4 \text{ H}_2$. Ein kleiner Teil des PH_3 tritt als $(\text{PH})_x + \text{H}_2$ auf (der Mehrbetrag an H_2 entspricht dem Minderbetrag an PH_3).

Versuch 44: vgl. Versuch 43

Phosphor-oxy-chlorid: 1.384 g = 9.02 mMol
 Lithiumalanat: 6.8 mMol
 Gesamtmenge abs. Äther: ca. 50 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$p = 96 \text{ mm Hg}, \quad v = 674 \text{ ml}, \quad T = 296^{\circ}\text{K}$
 $\underline{\text{H}_2 = 3.50 \text{ mMol}}$

Bestimmung von Phosphin:

$p = 132 \text{ mm Hg}, \quad v = 532 \text{ ml}, \quad T = 296^{\circ}\text{K}$
 $\underline{\text{PH}_3 = 3.81 \text{ mMol}}$

Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas:

$$\begin{aligned} p &= 66 \text{ mm Hg, } v = 524 \text{ ml, } T = 296^{\circ}\text{K} \\ \text{PH}_3 &= 1.87 \text{ mMol } G = 0.062 \text{ g} \\ M_{\text{gef.}} &= 33.1 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00 \end{aligned}$$

Ergebnis: vgl. Versuch 46.

Versuch 45: vgl. Versuch 43

$$\begin{aligned} \text{Phosphor-oxy-chlorid:} & \quad 0.968 \text{ g} = 6.31 \text{ mMol} \\ \text{Lithiumalanat:} & \quad 1.6 \text{ mMol} \\ \text{Gesamtmenge abs. Äther:} & \quad \text{ca. 40 ml} \end{aligned}$$

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$\begin{aligned} p &= 49 \text{ mm Hg, } v = 122 \text{ ml, } T = 293^{\circ}\text{K} \\ \underline{\text{H}_2} &= 0.33 \text{ mMol} \end{aligned}$$

Bestimmung von Phosphin:

Phosphin wurde im Gaskölbchen ausgewogen: $0.0085 \text{ g} = 0.25 \text{ mMol}$

Ergebnis: vgl. Versuch 46.

Versuch 46: vgl. Versuch 43

$$\begin{aligned} \text{Phosphor-oxy-chlorid:} & \quad 1.310 \text{ g} = 8.54 \text{ mMol} \\ \text{Lithiumalanat:} & \quad 5.3 \text{ mMol} \\ \text{Gesamtmenge abs. Äther:} & \quad 50 \text{ ml} \end{aligned}$$

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs

$$\begin{aligned} p &= 72 \text{ mm Hg, } v = 673 \text{ ml, } T = 295^{\circ}\text{K} \\ \underline{\text{H}_2} &= 2.63 \text{ mMol} \end{aligned}$$

Bestimmung von Phosphin:

$$\begin{aligned} p &= 89 \text{ mm Hg, } v = 528 \text{ ml, } T = 296^{\circ}\text{K} \\ \underline{\text{PH}_3} &= 2.54 \text{ mMol} \end{aligned}$$

Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas:

Phosphin wurde im Gaskölbchen ausgewogen: 0.085 g

$$M_{\text{gef.}} = 33.5 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Ergebnis: OPCl_3 wird auch durch unterschüssiges Lithiumalanat bei -110°C zum Phosphin reduziert. Dabei entsteht wie bei Versuch 43 pro Mol PH_3 1 Mol H_2 . Die gebildete PH_3 -Menge ist wesentlich kleiner als die gemäss der ange-

wandten LiAlH_4 -Menge maximal mögliche. Ein Teil des OPCl_3 muss also offensichtlich in teilhydrierte Vorprodukte - z.B. P(OH)Cl_2 , P(OH)ClH - übergehen, die bei weiterer Hydrierung (Versuch 43) PH_3 (bzw. $\text{PH} + \text{H}_2$) ergeben.

Versuch 47: Umsetzung von Phosphor-oxy-bromid OPBr_3 mit Lithiumalanat

Das Phosphor-oxy-bromid war im HV in Ampullen eindestilliert worden. Diese wurden unter Äther zerschlagen und die ätherische Lösung unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluss aus einem Tropftrichter auf eine eingefrorene Lithiumalanat-Lösung aufgetropft und eingefroren. Der Tropftrichter wurde abgenommen und die Reaktionsfalle ausgepumpt. Die Umsetzung erfolgte bei -110°C (Kühlbad: Petroläther, gekühlt mit einem kupfernen Kühler voll fl. Luft). Während der Reaktion entstand Wasserstoff. Die ätherische Lösung enthielt einen weissen Festkörper, der sich bei höheren Temperaturen gelb färbte.

Die Trennung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgte wie bei Versuch 43. An flüchtigen Reaktionsprodukten konnten nur Phosphin und Wasserstoff gefunden werden.

Phosphor-oxy-bromid:	2.127 g = 7.42 mMol
Lithiumalanat:	9.3 mMol
Gesamtmenge abs. Äther:	ca. 50 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 224 \text{ mm Hg}, \quad v = 678 \text{ ml}, \quad T = 297^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 8.20 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Phosphin:

$$p = 233 \text{ mm Hg}, \quad v = 541 \text{ ml}, \quad T = 296^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{PH}_3 = 6.82 \text{ mMol}}$$

Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas:

$$p = 50 \text{ mm Hg}, \quad v = 524 \text{ ml}, \quad T = 296^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{PH}_3 = 1.42 \text{ mMol}} \quad G = 0.0494 \text{ g}$$

$$M_{\text{gef.}} = 34.78 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Ergebnis: OPBr_3 und LiAlH_4 reagieren im Molverhältnis 4 : 5 miteinander unter Bildung von 1 Mol H_2 und 1 Mol PH_3 je Mol OPBr_3 :

$4 \text{ OPBr}_3 + 5 \text{ LiAlH}_4 \rightarrow 4 \text{ PH}_3 + 3 \text{ LiAlCl}_4 + 2 \text{ LiAlO}_2 + 4 \text{ H}_2$. Ein kleiner Teil PH_3 tritt als $(\text{PH})_x + \text{H}_2$ auf (vgl. Versuch 43).

Versuch 48: vgl. Versuch 47

Phosphor-oxy-bromid: 2.468 g = 8.61 mMol
Lithiumalanat: 6.4 mMol
Gesamtmenge abs. Äther: ca. 50 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 60 \text{ mm Hg}, \quad v = 673 \text{ ml}, \quad T = 294^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{H_2 = 2.20 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Phosphin:

$$p = 70 \text{ mm Hg}, \quad v = 526 \text{ ml}, \quad T = 293^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{PH_3 = 2.01 \text{ mMol}}$$

Das Phosphin wurde im Gaskölbchen ausgewogen: 0.067 g

$$M_{\text{gef.}} = 33.33 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Ergebnis: wie bei Versuch 46.

Versuch 49: vgl. Versuch 47

Phosphor-oxy-bromid: 2.417 g = 8.43 mMol
Lithiumalanat: 4.2 mMol
Gesamtmenge abs. Äther: 40 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 44 \text{ mm Hg}, \quad v = 295 \text{ ml}, \quad T = 296^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{H_2 = 0.70 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Phosphin:

$$p = 76 \text{ mm Hg}, \quad v = 122 \text{ ml}, \quad T = 292^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{PH_3 = 0.51 \text{ mMol}}$$

Das Phosphin wurde im Gaskölbchen ausgewogen: 0.017 g

$$M_{\text{gef.}} = 33.33 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00$$

Ergebnis: wie bei Versuch 46.

Versuch 50: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid $OPCl_3$ mit Aluminium-
wasserstoff

a) Darstellung von Aluminiumwasserstoff:

Lithiumalanat setzt sich mit Aluminiumchlorid ($LiAlH_4 : AlCl_3 = 3 : 4$) in ätherischer Lösung zu Aluminiumwasserstoff um. Die ätherische Lithiumalanat-

Lösung wurde direkt in der Reaktionsfalle vorgelegt und bei Raumtemperatur langsam eine eingestellte Lösung von Aluminiumchlorid zugetropft.

Vorgelegtes Lithiumalanat: 12.34 mMol

Zur Bestimmung des Aluminiumchloridgehalts der ätherischen AlCl_3 -Lösung wurde eine entsprechende Menge in Wasser hydrolysiert und das Chlorid nach Volhard titriert. Verbrauch 0.1n AgNO_3 Lösung pro ml ätherischer Aluminiumchloridlösung 11.1 ml. Dem entspricht ein Gehalt von 0.37 mMol AlCl_3 pro Mol Äther.

Aluminiumchlorid: 11.1 ml ätherische Lösung = 4.11 mMol AlCl_3

Es fiel sofort Lithiumchlorid aus. Dieses wurde jedoch nicht abfiltriert, sondern die ganze Reaktionslösung sofort zur Umsetzung mit Phosphor-oxy-chlorid verwendet. Nachdem die Umsetzung zwischen Lithiumalanat und Aluminiumchlorid quantitativ verläuft, konnte angenommen werden, dass sich in der ätherischen Lösung 16.45 mMol AlH_3 befinden.

b) Umsetzung mit Phosphor-oxy-chlorid:

Auf die eingefrorene Lösung von Aluminiumwasserstoff wurde aus der Ampulle, die an den Vorratsteil der Hochvakuum-Apparatur angeschlossen war, Phosphor-oxy-chlorid aufkondensiert. Anschliessend wurde in die Reaktionsfalle noch etwas Äther (über Lithiumalanat) einkondensiert.

Die Reaktionsmischung wurde in einem Kühlbad von -110°C aufgetaut (Petroläther, gekühlt mit einem kupfernen Kühler voll fl. Luft). Es entwickelte sich sofort langsam Wasserstoff. Manometerkonstanz konnte erst nach ca. 3 Std. erreicht werden. Die Reaktionsmischung (es fiel ein Niederschlag aus) war rein weiss. Erst bei höheren Temperaturen färbte sie sich gelblich. Die Trennung und Isolierung der Reaktionsprodukte wurde wie bei Versuch 43, vorgenommen. es konnten nur zwei flüchtige Reaktionsprodukte, Wasserstoff und Phosphin, erhalten werden.

Phosphor-oxy-chlorid: 1.301 g = 8.45 mMol

Aluminiumwasserstoff: 16.45 mMol Gesamtmenge Äther: ca. 50 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 243 \text{ mm Hg}, \quad v = 679 \text{ ml}, \quad T = 294^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{H}_2 = 8.99 \text{ mMol}}$$

Bezogen auf das eingesetzte Phosphor-oxy-chlorid entspricht der gefundene Wasserstoff 106.2%.

Bestimmung von Phosphin:

$$p = 261 \text{ mm Hg}, \quad v = 549 \text{ ml}, \quad T = 295^\circ\text{K}$$

$$\underline{\text{PH}_3 = 7.79 \text{ mMol}}$$

Bezogen auf das eingesetzte Phosphor-oxy-chlorid entspricht dieser Wert 92.3%.
Molekulargewichtsbestimmung nach Dumas:

$$\begin{aligned} p &= 61 \text{ mm Hg, } v = 523 \text{ ml, } T = 295^{\circ}\text{K} \\ \text{PH}_3 &= 1.73 \text{ mMol } G = 0.057 \text{ g} \\ M_{\text{gef.}} &= 33.00 \quad M_{\text{theo.}} = 34.00 \end{aligned}$$

Ergebnis: OPCl_3 wird durch AlH_3 bei -110°C unter Entwicklung von 1 Mol H_2 zu Phosphin (92%) reduziert; $3 \text{OPCl}_3 + 5 \text{AlH}_3 \longrightarrow 3 \text{PH}_3 + 3 \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2$. Ein weiterer Teil des PH_3 (7%) tritt als $(\text{PH})_x + \text{H}_2$ auf (der Mehrbetrag an H_2 entspricht dem Minderbetrag an PH_3).

Versuch 51: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Lithiumboranat

Phosphor-oxy-chlorid wurde mit Lithiumboranat im Verhältnis 1 : 3 in ätherischer Lösung bei -110°C umgesetzt. Die Lithiumboranat-Lösung wurde in einer direkt an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossenen Reaktionsfalle vorgelegt und nach Ausspülen des Systems mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff (s. S. 91, Fussnote) mit fl. Stickstoff eingefroren. Nach Aufkondensieren einer Schicht abs. Äthers wurde das der Vorratsampulle entnommene Phosphor-oxy-chlorid aufkondensiert. Abschliessend kam nochmals eine Schicht abs. Äthers dazu. Die Reaktionsfalle wurde in ein Kühlbad von -110°C (Petroläther, tiefgekühlt mit einem kupfernen Kühler voll fl. Luft) gebracht und unter gelegentlichem Umschwenken 3-4 Std. auf dieser Temperatur gehalten.

Beim Einfrieren der Lithiumboranat-Lösung war das Lithiumboranat aus der ätherischen Lösung auskristallisiert. Während des Reaktionsablaufs verschwanden diese Kristalle langsam, was auf einen Verbrauch von Lithiumboranat hindeutet. Es entstand ein weisser, anscheinend kristalliner Niederschlag. Die Wasserstoff-entwicklung war bei dieser Temperatur noch äusserst minimal. Beim langsamen Erwärmen der Reaktionslösung auf -90 bis -85°C trat schnelle Wasserstoffentwicklung ein, wobei die ausgefallene weisse Substanz wieder verschwand. Diese Temperatur wurde solange gehalten, bis Manometerkonstanz eintrat. Die ätherische Lösung war dann vollständig klar. Das gebildete Lithiumchlorid fiel erst bei höheren Temperaturen aus dem Äther aus.

Nach erneutem Einfrieren der Reaktionslösung wurde der entstandene Wasserstoff abgetöplert. Der Inhalt der Reaktionsfalle wurde aus einem Kühlbad von -50°C fraktioniert (Falle I -70°C , Falle II -90°C , Falle III -110°C , Falle IV -180°C). Dabei war das Diboran und die gleichzeitig entstandene geringe Menge Phosphin nicht zu trennen. Es wurden daher die vereinigten Fraktionen mit abs. Methanol zersetzt und damit das enthaltene Diboran in Borsäuretrimethylester überführt. Bei einer fraktionierten Kondensation konnte dann Phosphin abgetrennt werden.

Der Reaktionsrückstand wurde mit Äther versetzt und das bei der obigen Umsetzung entstandene Lithiumchlorid abfiltriert. Aus dem ätherischen Filtrat konnte das Reaktionsprodukt als zähe, nicht kristallisierende Masse gewonnen werden.

Phosphor-oxy-chlorid: 1.876 g = 12.23 mMol

Lithiumboranat: 36.69 mMol Gesamtmenge Äther: 100 ml

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$$p = 336 \text{ mm Hg}, \quad v = 683 \text{ ml}, \quad T = 298^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{H_2 = 12.34 \text{ mMol}}$$

$$\text{Verhältnis OPCl}_3 : H_2 = 1 : 1.01$$

Bestimmung von Phosphin:

Das isolierte Phosphin wurde im Gaskölbchen ausgewogen.

$$\underline{0.0116 \text{ g (PH}_3 \text{ gef.)} = 0.34 \text{ mMol}}$$

Bestimmung von Diboran im Destillat: Der den Borsäureester enthaltende Äther wurde längere Zeit mit Wasser am Rückfluss gekocht. Nach Verdampfen des Äthers wurde das Diboran als Borsäure bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH	BH ₃ gef.
245.1 ml	24.5 mMol

$$\text{Verhältnis OPCl}_3 : BH_3 = 1 : 2.00$$

$$\text{Verhältnis LiBH}_4 : BH_3 = 3 : 2.00$$

Bestimmung von Lithiumchlorid im Rückstand: Der weisse Rückstand wurde in Wasser gelöst und Lithiumchlorid durch Titration des Chlorids nach Volhard bestimmt.

Verbrauch 0.1n AgNO ₃	LiCl gef.
358.5 ml	35.85 mMol

$$\text{Verhältnis OPCl}_3 : LiCl = 1 : 2.93$$

$$\text{Verhältnis LiBH}_4 : LiCl = 1 : 0.98$$

Analyse des Reaktionsprodukts: Die farblose Substanz wurde in Methanol gelöst und die Lösung zum Teil in ein Bombenrohr einpipettiert. Eine direkte Einwaage war wegen der viskosen Beschaffenheit des Reaktionsprodukts nicht möglich. In das Bombenrohr wurde dann am HV aus einem Vorratskolben HCl einkondensiert und das Bombenrohr anschliessend mit einer dünnen Kapillare abgeschmolzen. Beim Erhitzen auf 100°C war die Solvolyse quantitativ. Es ergab sich eine Verhältnisanalyse von Wasserstoff, Bor und Phosphor.

a) Bestimmung von Wasserstoff:

$$p = 196 \text{ mm Hg}, \quad v = 678 \text{ ml}, \quad T = 295^{\circ}\text{K}$$
$$\underline{H_2 = 7.22 \text{ mMol}}$$

b) Bestimmung von Bor: Bor wurde als Borsäureester abdestilliert und nach Verseifen mit Wasser als Borsäure bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH	B gef.
37.0 ml	3.70 mMol

Verhältnis B : H = 1 : 1.95

c) Bestimmung von Phosphor: Der Rückstand wurde mit HNO_3 oxydiert und Phosphorsäure als Ammoniummolybdat-phosphat gefällt.

0.0861 g (P gef.) = 2.78 mMol P
Verhältnis B : P = 1 : 0.75

Im Destillat war auch etwas Phosphin vorhanden. Dieses konnte jedoch neben HCl nicht abgetrennt werden, da es bei tiefen Temperaturen mit letzterem Phosphoniumchlorid bildete. Beim Verseifen des Destillats war es am Geruch wahrzunehmen. Auf die Bildung von Phosphin ist demnach der zu geringe Phosphorwert zurückzuführen.

Ergebnis: OPCl_3 und LiBH_4 (Molverhältnis 1 : 3) reagieren miteinander unter Entwicklung von 1 Mol H_2 und Bildung von 3 Mol LiCl und 2 Mol BH_3 . Hierbei entsteht gemäss $\text{Cl}_3\text{PO} + 3 \text{LiH} \cdot \text{BH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{POBH}_2 + \text{H}_2 + 3 \text{LiCl} + 2 \text{BH}_3$ ein Produkt $(\text{H}_2\text{POBH}_2)_x$, in dem das Molverhältnis P : B : H (hydr.) = 1 : 1 : 2 ist. Die geringe aufgefundene PH_3 -Menge und der Minderbetrag an P im Reaktionsprodukt $(\text{H}_2\text{POBH}_2)_x$ sprechen für eine geringe Zersetzung des letzteren unter PH_3 -Bildung.

Versuch 52: vgl. Versuch 51

Phosphor-oxy-chlorid: 1.597 g = 10.41 mMol
Lithiumboranat: 31.23 mMol Gesamtmenge Äther: 100 ml

Es wurde versucht, das bei der Reaktion entstandene Diboran bei -110°C aus dem Äther abzudestillieren. Es zeigte sich aber, dass dies nicht möglich war, da einerseits das Diboran mit dem Äther bei tiefen Temperaturen ein Addukt bildet und andererseits während des langen Zeitraums der fraktionierten Destillation immer soviel Wasserstoff entstand, dass das HV verschlechtert wurde. Daher war es nicht möglich, den Ablauf der Reaktion anhand des vor der Wasserstoffentwicklung gebildeten Diborans zu verfolgen.

Bestimmung von Wasserstoff:

$p = 289 \text{ mm Hg}, \quad v = 681 \text{ ml}, \quad T = 297^\circ\text{K}$
 $\underline{\text{H}_2 = 10.62 \text{ mMol}}$

Verhältnis OPCl_3 : H_2 = 1 : 1.02

Bestimmung von Phosphin:

Das isolierte Phosphin wurde im Gaskölbchen ausgewogen:

$$0.0061 \text{ g (PH}_3 \text{ gef.)} = 0.18 \text{ mMol PH}_3$$

Bestimmung von Diboran im Destillat: Der den Borsäureester enthaltende Äther wurde längere Zeit mit Wasser am Rückfluss gekocht. Nach Verdampfen des Äthers wurde die Borsäure titriert.

Verbrauch 0.1n NaOH	BH ₃ gef.
209.1 ml	20.91 mMol

$$\text{Verhältnis OPCl}_3 : \text{BH}_3 = 1 : 2.00$$

$$\text{Verhältnis LiBH}_4 : \text{BH}_3 = 3 : 2.00$$

Bestimmung von Lithiumchlorid im Rückstand: Der weisse Rückstand wurde in Äther gelöst und Lithiumchlorid durch Titration des Chlorids nach Volhard bestimmt.

Verbrauch 0.1n NaOH	LiCl gef.
300.1 ml	30.01 mMol

$$\text{Verhältnis OPCl}_3 : \text{LiCl} = 1 : 2.88$$

$$\text{Verhältnis LiBH}_4 : \text{LiCl} = 1 : 0.93$$

Bestimmung von Phosphor im Reaktionsprodukt: Das ätherische Filtrat wurde vollständig abgedampft und der farblose, zähe Rückstand mit verd. HNO₃ oxydiert. Vollständige Oxydation nach Zugabe von konz. HNO₃ in der Wärme. Die entstandene Phosphorsäure wurde als Ammoniummolybdat-phosphat gefällt.

0.3160 g (P gef.)	= 10.20 mMol P
OPCl ₃ eing.	= 10.41 mMol
Differenz	-0.21 mMol

Unter Berücksichtigung des gefundenen PH₃ = 0.18 mMol ergibt sich eine Differenz von 0.03 mMol. Fehler -0.3%.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von OPCl₃ mit LiBH₄ entsteht im Gegensatz zu der Umsetzung mit LiAlH₄ (praktisch) kein Phosphin. Die Reaktion (vgl. Ergebnis von 51) verläuft so, dass bei -110°C erst ohne H₂-Entwicklung ein Zwischenprodukt (H₃PO·BH₃) entsteht, das ab -90°C schnell 1 Mol H₂ unter Bildung von 1 Mol H₂POBH₂ (polymer) abspaltet.

Versuch 53: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl₃ mit Lithiumboranat im Unterschuss

Eine ätherische Lösung von Phosphor-oxy-chlorid wurde bei einer Temperatur von -60°C langsam in eine ätherische LithiumboranatLösung eingetropft.

Das ganze System stand unter dem Ätherdampfdruck. Um die Zugabe im HV zu ermöglichen, wurde ein Kolben benutzt, dessen einer Hals (NS 14.5) direkt an die Hochvakuum-Apparatur angeschlossen war, während der andere über ein Eintropfrohr eine drehbare Falle trug. Das obere Ende der Falle, welches zu einem Rohr mit Schliffkern ausgebildet war, wurde knieförmig abgebogen, so dass durch Drehen der Falle die ätherische Lösung in den Kolben eingetropft werden konnte. In den Kolben wie in der Falle wurden die Lösungen erst eingefroren und dann ausgepumpt.

Phosphor-oxy-chlorid: 1.330 g = 8.67 mMol
Lithiumboranat: 8.24 mMol Gesamtmenge Äther: 50 ml
Verhältnis OPCl_3 : LiBH_4 = 1 : 0.95

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$p = 111 \text{ mm Hg}$, $v = 674 \text{ ml}$, $T = 296^\circ\text{K}$
 $\text{H}_2 = 4.05 \text{ mMol}$

Verhältnis LiBH_4 : H_2 = 1 : 0.49

Bestimmung von Diboran im Destillat: Die ätherische Reaktionslösung wurde bei -50°C abdestilliert und das Destillat mit Wasser zersetzt. Bestimmung von Diboran als Borsäure.

Verbrauch 0.1n NaOH BH_3 gef.
42,4 ml 4.24 mMol

Verhältnis LiBH_4 : BH_3 = 1 : 0.51

Ergebnis: s. Versuch 56.

Versuch 54: vgl. Versuch 53.

Phosphor-oxy-chlorid: 1.617 g = 10.54 mMol
Lithiumboranat: 6.01 mMol Gesamtmenge Äther: 50 ml
Verhältnis OPCl_3 : LiBH_4 = 1 : 0.57

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$p = 82 \text{ mm Hg}$, $v = 673 \text{ ml}$, $T = 296^\circ\text{K}$
 $\text{H}_2 = 2.99 \text{ mMol}$

Verhältnis LiBH_4 : H_2 = 1 : 0.50

Bestimmung von Diboran im Destillat: Diboran wurde nach Zersetzung mit Wasser als Borsäure titriert.

Verbrauch 0.1n NaOH BH_3 gef.
30.3 ml 3.03 mMol

Verhältnis LiBH_4 : BH_3 = 1 : 0.50

Ergebnis: s. Versuch 56.

Versuch 55: vgl. Versuch 53

Phosphor-oxy-chlorid: 1.738 g = 11.33 mMol
Lithiumboranat: 2.27 mMol Gesamtmenge Äther: 30 ml
Verhältnis $\text{OPCl}_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 0.20$

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$p = 31 \text{ mm Hg}, v = 671 \text{ ml}, T = 295^\circ\text{K}$
 $\text{H}_2 = 1.13 \text{ mMol}$

Verhältnis $\text{LiBH}_4 : \text{H}_2 = 1 : 0.50$

Bestimmung von Diboran im Destillat: Diboran wurde nach Zersetzung des Destillats mit Wasser als Borsäure titriert.

Verbrauch 0.1n NaOH BH_3 gef.
11.5 ml 1.15 mMol

Verhältnis $\text{LiBH}_4 : \text{BH}_3 = 1 : 0.50$

Ergebnis: s. Versuch 56.

Versuch 56: vgl. Versuch 53.

Phosphor-oxy-chlorid: 0.865 g = 5.64 mMol
Lithiumboranat: 10.72 mMol Gesamtmenge Äther: 50 ml
Verhältnis $\text{OPCl}_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 1.9$

Bestimmung des Reaktionswasserstoffs:

$p = 123 \text{ mm Hg}, v = 675 \text{ ml}, T = 293^\circ\text{K}$
 $\text{H}_2 = 4.58 \text{ mMol}$

Verhältnis $\text{LiBH}_4 : \text{H}_2 = 1 : 0.43$

Bestimmung von Diboran im Destillat: Diboran wurde nach Zersetzung mit Wasser als Borsäure titriert.

Verbrauch 0.1n NaOH BH_3 gef.
59.2 ml 5.92 mMol

Verhältnis $\text{LiBH}_4 : \text{BH}_3 = 1 : 0.55$

Ergebnis: Wendet man bei der Umsetzung von OPCl_3 mit LiBH_4 (-60°) einen Überschuss an LiBH_4 gegenüber dem theoretischerforderlichen Molverhältnis ($\text{LiBH}_4 : \text{OPCl}_3 = 1 : 3$) an ($\text{LiBH}_4 : \text{OPCl}_3 = 1 : 2$ oder $1 : 1$ oder noch weniger), so entsteht auf 2 Mol LiBH_4 jeweils 1 Mol H_2 und 1 Mol BH_3 . Dies spricht dafür, dass im Primärschritt jeweils 2 LiBH_4 (Autokomplex) mit OPCl_3 reagieren: $\text{OPCl}_3 + (\text{LiBH}_4)_2 \rightarrow 2 \text{LiCl} + \frac{1}{x} (\text{HClPOBH}_2)_x + \text{H}_2 + \text{BH}_3$.

Versuch 57: Umsetzung von Trimethylamin mit dem polymeren Borphosphenoxyd $(\text{H}_2\text{P}-\text{O}-\text{BH}_2)_x$

Phosphor-oxy-chlorid (10.11 mMol) wurde mit Lithiumboranat im Verhältnis 1 : 3 bei -50°C unter H_2 -Entwicklung umgesetzt (vgl. Versuch 51) und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei fiel das gebildete Lithiumchlorid aus dem Äther aus. Die ätherische Lösung wurde im Filtrierkolben (s. Abb. 16) abfiltriert und der Äther im HV zum grössten Teil abgedampft. Die Restlösung wurde in ein Bombenrohr gebracht und anschliessend im HV vollständig von Äther befreit. Aus dem Vorratskolben wurde zum Rückstand Trimethylamin aufkondensiert, das Bombenrohr abgeschmolzen und aufgetaut. Der zähe Rückstand löste sich schlecht in Trimethylamin. Die Lösung blieb farblos, eine Reaktion konnte nicht beobachtet werden.

Einkondensiertes Trimethylamin:

$$p = 332 \text{ mm Hg}, \quad v = 1408 \text{ ml}, \quad T = 296^\circ\text{K} \\ (\text{CH}_3)_3\text{N} = 25.3 \text{ mMol}$$

Zurückgewonnenes Trimethylamin:

$$p = 327 \text{ mm Hg}, \quad v = 1408 \text{ ml}, \quad T = 297^\circ\text{K} \\ (\text{CH}_3)_3\text{N} = 24.8 \text{ mMol}$$

Der Verbrauch an Trimethylamin (0.5 mMol) war zu gering, um auf eine Reaktion schliessen zu können. Im Rückstand befand sich die zähe, farblose Substanz.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Trimethylamin mit der polymeren Substanz $(\text{H}_2\text{P}-\text{O}-\text{BH}_2)_x$ tritt keine Kettenaufspaltung unter Bildung eines Borazans $\text{H}_2\text{PO}-\text{BH}_2 \cdots \text{NR}_3$ ein.

G. Über BF_3 - und BH_3 -Addukte von Phosphor-oxy-halogeniden OPX_3

Versuch 58: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Bortrifluorid unter Normaldruck

In Phosphor-oxy-chlorid, das sich in einer kleinen Falle befand, wurde durch ein Gaseinleitungsrohr direkt BF_3 -Gas eingeblasen. Anfangs trat Absorption unter Wärmeentwicklung ein. Beim Abkühlen in einem Wasserbad bildeten sich nach einiger Zeit schön ausgebildete weisse Kristalle, die sich bei ständigem Einleiten von BF_3 -Gas stabil zeigten. Nach Abstellen des BF_3 -Stroms aber verschwanden die Kristalle bei Raumtemperatur langsam unter BF_3 -Entwicklung.

Um die Kristalle $(\text{Cl}_3\text{PO}\cdot\text{BF}_3)$ in Substanz isolieren zu können, wurde versucht, durch Kühlung die Dissoziation in die Komponenten zu unterbinden und

das mit BF_3 nicht umgesetzte Phosphor-oxy-chlorid im HV bei $+1^\circ\text{C}$ abzu-destillieren. Auch bei dieser Temperatur war der Zersetzungsdampfdruck aber noch so gross, dass sich die Kristalle im HV nicht hielten, sondern nur BF_3 und OPCl_3 erhalten werden konnten.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid mit Bortrifluorid entsteht ein instabiles Addukt. Der Zersetzungsdampfdruck bei $+1^\circ\text{C}$ ist noch so hoch, dass die Kristalle nicht im HV isoliert werden können. Das Produkt ist bei Raumtemperatur nur unter einem hohen BF_3 -überschuss stabil.

Versuch 59: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Bortrifluorid im Bombenrohr

Aus dem Vorratsteil der Hochvakuum-Apparatur wurden Phosphor-oxy-chlorid und Bortrifluorid in ein Bombenrohr eindestilliert. Die Zugabe von überschüssigem Bortrifluorid war so berechnet, dass sich im Bombenrohr ein BF_3 -Druck von etwa 20 atm. einstellte. Das Bombenrohr wurde anschliessend im HV mit einer langen Kapillare abgeschmolzen. Aus Sicherheitsgründen wurde das kalte Bombenrohr in einem Stahlmantel aufgetaut und bis auf Raumtemperatur erwärmt. Das Phosphor-oxy-chlorid wurde dabei quantitativ in eine weisse, schönkristalline Substanz mit spiessartiger Kristallform umgewandelt. Um eine Zersetzung zu verhindern, wurde mit fl. Luft eingefroren, das Bombenrohr an der HV-Apparatur geöffnet und das überschüssige Bortrifluorid bei -100°C aus dem Bombenrohr abdestilliert.

Phosphor-oxy-chlorid: $1.805 \text{ g} = 11.77 \text{ mMol}$
Bortrifluorid: $p = 472 \text{ mm Hg}, v = 1408 \text{ ml}, T = 294^\circ\text{K}$
 $\text{BF}_3 = 36.22 \text{ mMol}$

Bestimmung von überschüssigem Bortrifluorid:

$p = 319 \text{ mm Hg}, v = 1408 \text{ ml}, T = 294^\circ\text{K}$
 $\text{BF}_3 = 24.48 \text{ mMol}$

Bortrifluoridverbrauch: $36.22 \text{ mMol} - 24.48 \text{ mMol} = 11.74 \text{ mMol}$

Verhältnis $\text{OPCl}_3 : \text{BF}_3 = 1 : 1.00$

Bestimmung des Bortrifluorids im Addukt: Die weissen Kristalle des Addukts von Phosphor-oxy-chlorid und Bortrifluorid, $\text{Cl}_3\text{PO} \cdot \text{BF}_3$, zersetzten sich bei höherer Temperatur in Umkehr der Bildungsgleichung. Erwärmte man das Addukt auf Raumtemperatur, so trat langsam Verflüssigung ein, und das dabei freigesetzte Bortrifluorid konnte abdestilliert und im HV fraktioniert werden.

$p = 153 \text{ mm Hg}, v = 1408 \text{ ml}, T = 294^\circ\text{C}$
 $\text{BF}_3 = 11.74 \text{ mMol}$

Ergebnis: Phosphor-oxy-chlorid bildet mit Bortrifluorid ein 1 : 1 Addukt der Formel $\text{Cl}_3\text{PO} \cdot \text{BF}_3$. Diese Verbindung steht bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit Bortrifluorid, d.h. sie ist bei Temperaturen oberhalb -50°C nur in Gegenwart von überschüssigem Bortrifluorid haltbar. Im Bombenrohr unter einem entsprechenden BF_3 -Druck bildet die Verbindung weisse, spiessartige Kristalle.

Versuch 60: Messung des BF_3 -Zersetzungsdrucks von $\text{BF}_3 \cdot \text{OPCl}_3$

Das Addukt wurde nach Versuch 59 hergestellt und das überschüssige Bortrifluorid bei -100°C abdestilliert. Zur Sicherheit wurde noch auf -50°C erwärmt und alle flüchtigen Produkte abdestilliert. Anschliessend stellte sich bei dieser Temperatur kein messbarer Dampfdruck mehr ein. Das Bombenrohr war über einen Schliff an das Tensiometer angeschlossen. Die Temperatur wurde mit einem geeichten, in 0.1 Grad unterteilten Tieftemperaturthermometer gemessen. Der Kompensationsdruck liess sich an einer hinter dem Manometer (Rohrdurchmesser 10 mm) befindlichen Spiegelskala ablesen.

Es wurden folgende Werte erhalten: (die zweite Messreihe wurde nach Abdestillieren eines Grossteils von BF_3 zur Überprüfung etwaiger Fehler durch überschüssiges BF_3 gemacht; OPCl_3 hat bis 0°C praktisch keinen Dampfdruck).

T $^\circ\text{C}$	p (mm Hg)		T $^\circ\text{C}$	p (mm Hg)	
	gef.	ber.		gef.	ber.
-30.0	1.8	1.9	-28.5	2.5	2.3
-27.3	2.5	2.6	-26.1	3.0	3.0
-23.3	4.3	4.2	-21.1	5.0	5.3
-19.0	6.9	6.7	-17.7	7.6	7.9
-16.3	9.3	8.9	-14.1	9.7	9.8
-10.1	17.1	16.9	-10.8	15.9	15.8
-8.3	20.0	20.2	-7.4	23.0	22.8
-6.1	26.0	25.7	-4.3	30.3	30.0
-2.7	34.8	35.0	-1.8	38.0	38.1
-0.9	42.7	41.5	0.0	44.9	45.2

Die Messwerte folgen der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung $\log p = -A/T + B$, wonach sich eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log p$ und $-1/T$ ergibt. Durch Anwendung der Fehlerausgleichsrechnung auf die gefundenen Werte lassen sich die Konstanten A und B berechnen.

Aus der Bedingung

$$\sum (\log p - B - A(-1/T))^2 = \text{Minimum}$$

ergibt sich für

$$B = \frac{\sum (-1/T) \cdot \sum \log p \cdot (-1/T) - \sum (-1/T)^2 \cdot \sum \log p}{(\sum (-1/T))^2 - n \sum (-1/T)^2}$$

und für

$$A = \frac{\sum (-1/T) \cdot \sum \log p - n \sum \log p \cdot (-1/T)}{(\sum (-1/T))^2 - n \sum (-1/T)^2}$$

n = Anzahl der Messwerte.

Für die beiden Konstanten ergibt sich damit: $A = 3037.7$, $B = 12.774$.

Der Zersetzungsdruck des BF_3 -Addukts von Phosphor-oxy-chlorid gehorcht der Gleichung:

$$\log_{10} p = - \frac{3037.7}{T} + 12.774.$$

Versuch 61: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Diboran

Phosphor-oxy-chlorid in ätherischer Lösung wurde in einer Reaktionsfalle an der Hochvakuum-Apparatur eingefroren und Diboran aufkondensiert. Die Falle wurde in ein Kühlbad von -50°C gebracht und auf dieser Temperatur gehalten. Eine Abnahme des sich anfangs einstellenden Drucks konnte nicht beobachtet werden. Der Äther wurde mit dem Diboran bei dieser Temperatur abdestilliert.

Phosphor-oxy-chlorid: $1.782 \text{ g} = 10.84 \text{ mMol}$ in 10 ml abs. Äther

Diboran: $P = 336 \text{ mm Hg}$, $v = 560 \text{ ml}$, $T = 293^\circ\text{K}$

$$\text{B}_2\text{H}_6 = 10.29 \text{ mMol}$$

Bestimmung von Diboran im Destillat: Das Destillat wurde zersetzt und Diboran als Borsäure titriert

Verbrauch $0.1n \text{ NaOH}$

B_2H_6 gef.

102.7

10.27 mMol

Ergebnis: Diboran bildet mit Phosphor-oxy-chlorid bei -50°C noch kein stabiles Additionsprodukt. Eine andersartige Reaktion zwischen Diboran und Phosphor-oxy-chlorid tritt auch nicht ein. Diboran hydriert demnach die P-Cl -Bindung nicht.

Versuch 62: Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid OPCl_3 mit Diboran bei -70°C

Phosphor-oxy-chlorid in ätherischer Lösung wurde in einer Reaktionsfalle eingefroren und Diboran aufkondensiert. Die Falle wurde in ein Kühlbad von -70°C gebracht und auf dieser Temperatur gehalten. Eine Abnahme des sich anfangs einstellenden Drucks konnte nicht beobachtet werden. Der Äther wurde mit dem Diboran bei dieser Temperatur abdestilliert.

Phosphor-oxy-chlorid: $1.167 \text{ g} = 7.61 \text{ mMol}$ in 10 ml abs. Äther
Diboran: $p = 269 \text{ mm Hg}$, $v = 556 \text{ ml}$, $T = 292^\circ\text{K}$
 $\text{B}_2\text{H}_6 = 8.21 \text{ mMol}$

Bestimmung von Diboran im Destillat: Das Destillat wurde zersetzt und Diboran als Borsäure titriert

Verbrauch 0.1n NaOH	B_2H_6 gef.
81.9 ml	8.19 mMol

Ergebnis: Diboran bildet mit Phosphor-oxy-chlorid bei -70°C noch kein stabiles Additionsprodukt.

Versuch 63: Umsetzung von Phenyl-phosphor-oxy-dichlorid OPCl_2Ph mit Bortrifluorid

Phenyl-phosphor-oxy-dichlorid wurde in ein Bombenrohr einpipettiert und Bortrifluorid im HV aufkondensiert. Die Zugabe von Bortrifluorid war so berechnet, dass sich ein Anfangsdruck von etwa 20 atm. einstellte. Beim Erwärmen des Bombenrohrs auf Raumtemperatur blieb die Substanz flüssig. Erst bei Abkühlung auf -45°C trat Kristallisation unter Bildung weisser Kristalle ein. Das Bombenrohr wurde am HV geöffnet und das überschüssige Bortrifluorid im HV bei -100°C Badtemperatur abdestilliert.

Phenyl-phosphor-oxy-dichlorid: $2.114 \text{ g} = 10.84 \text{ mMol}$
Bortrifluorid: $p = 387 \text{ mm Hg}$, $v = 1408 \text{ ml}$, $T = 295^\circ\text{K}$
 $\text{BF}_3 = 29.60 \text{ mMol}$

Bestimmung von überschüssigem Bortrifluorid:

$p = 239 \text{ mm Hg}$, $v = 1408 \text{ ml}$, $T = 295^\circ\text{K}$
 $\text{BF}_3 = 18.28 \text{ mMol}$

Bortrifluoridverbrauch: $29.60 \text{ mMol} - 18.28 \text{ mMol} = 11.32$

Verhältnis $\text{PhPOCl}_2 : \text{BF}_3 = 1 : 1.04$.

Bestimmung des Bortrifluorids im Addukt: Die kristalline Substanz wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sie sich in Umkehr der Bildungsgleichung in Bortrifluorid und Phenyl-phosphor-oxydichlorid zersetzte. Es trat langsam Verflüssigung ein, und das gebildete Bortrifluorid konnte abdestilliert und im HV fraktioniert werden.

$$p = 145 \text{ mm Hg}, \quad v = 1408 \text{ ml}, \quad T = 296^{\circ}\text{K}$$

$$\text{BF}_3 = 11.08 \text{ mMol}$$

$$\text{Molverhältnis PhPOCl}_2 : \text{BF}_3 = 1 : 1.02.$$

Ergebnis: Phenyl-phosphor-oxy-dichlorid bildet mit Bortrifluorid ein 1 : 1-Addukt der Formel $\text{PhCl}_2\text{PO} \cdot \text{BF}_3$. Diese Verbindung ist wenig stabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur in Bortrifluorid und Phenyl-phosphor-oxy-dichlorid. Im Bombenrohr ist sie unter einem entsprechenden BF_3 -Druck in Form weisser Kristalle zu erhalten.

Versuch 64: Messung des BF_3 -Zersetzungsdrucks von $\text{BF}_3 \cdot \text{OPCl}_2\text{Ph}$

Das Addukt wurde nach Versuch 63 hergestellt und das überschüssige BF_3 bei -100°C abdestilliert. Zur Sicherheit wurde noch weiter erwärmt und bei -70°C abdestilliert. Anschliessend stellte sich bei dieser Temperatur kein messbarer Dampfdruck mehr ein.

Die Messung des Zersetzungsdrucks wurde wie bei Versuch 60 vorgenommen. Es wurden folgende Werte erhalten:

T $^{\circ}\text{C}$	p (mm Hg)		T $^{\circ}\text{C}$	p (mm Hg)	
	gef.	ber.		gef.	ber.
-40.0	2.1	2.0	-38.5	2.4	2.6
-38.3	2.4	2.7	-37.1	3.1	3.4
-35.9	4.5	4.2	-32.9	7.5	7.2
-33.8	6.0	6.2	-28.8	14.3	14.8
-30.9	10.1	10.3	-23.9	33.9	33.5
-27.1	19.4	19.7	-20.5	57.9	58.3
-22.0	46.0	45.6	-18.4	67.3	67.2
-19.6	67.2	67.3	-17.3	95.8	96.4

Die Messwerte folgen der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung $\log p = -A/T + B$, wonach sich eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log p$ und $-1/T$ ergibt.

Die Konstanten A und B der Gleichung wurde wie bei Versuch 60 berechnet:

$$A = 4433.5, \quad B = 19.309.$$

Der Zersetzungsdruck des BF_3 -Addukts von Phenyl-phosphor-oxy-dichlorid gehorcht somit der Gleichung:

$$\log_{10} p = -\frac{4433.5}{T} + 19.309.$$

H Versuche zur direkten Oxydation von Phosphin PH_3 zu Phosphinoxid OPH_2

Versuch 65: Umsetzung von Trimethylaminoxid mit Phosphin

Trimethylaminoxid wurde mit Phosphin im Bombenrohr umgesetzt. Reines, im HV getrocknetes Trimethylaminoxid wurde zu diesem Zweck in das Bombenrohr eingefüllt und im HV Phosphin aus einem Vorratskolben aufkondensiert. Die Phosphinzugabe war so bemessen, dass im Bombenrohr etwa ein Phosphindruck von 20 atm. herrschte.

Darstellung von Phosphin:

Das zu diesem Versuche benötigte Phosphin wurde aus Phosphoniumjodid entwickelt und in der HV-Apparatur sorgfältig fraktioniert. Der Zersetzungs-kolben war direkt an die HV-Apparatur angeschlossen, und unter vermindertem Druck (500 mm Hg) wurden alle flüchtigen Produkte sofort abdestilliert und auskondensiert. Das Destillat wurde fraktioniert kondensiert (Kühlbad -100°C , Falle I -140°C , Falle II -140°C , Falle III fl. Stickstoff). Die Fraktion III war tensionsreines Phosphin.

Das Bombenrohr wurde am HV abgeschmolzen und auf Raumtemperatur erwärmt. Aus Sicherheitsgründen wurde das Bombenrohr in einem Stahlrohr aufbewahrt. Nach zwei Tagen war noch keine Reaktion zu beobachten. Das Trimethylaminoxid war nicht verbraucht. Das Bombenrohr wurde am HV geöffnet und die flüchtigen Produkte wegen des ev. zu erwartenden Trimethylamins sorgfältig fraktioniert (Kühlbad -100°C , Falle I -110°C , Falle II -140°C , Falle III fl. Stickstoff).

Trimethylaminoxid: $0.71 \text{ g} = 9.45 \text{ mMol ON}(\text{CH}_3)_3$

Phosphin: $p = 205 \text{ mm Hg}$, $v = 3756 \text{ ml}$, $T = 295^\circ\text{K}$
 $\text{PH}_3 = 41.83 \text{ mMol}$

Rückbestimmung von Phosphin (Falle III):

$p = 204 \text{ mm Hg}$, $v = 3756 \text{ ml}$, $T = 295^\circ\text{K}$
 $\text{PH}_3 = 41.62 \text{ mMol}$

Differenz zum eingesetzten Phosphin: 0.21 mMol

Trimethylamin konnte nicht isoliert werden. Das Phosphin hatte nicht reagiert.

Versuch 66: Umsetzung von Trimethylaminoxid mit Phosphin in Gegenwart von Wasser

Das ins Bombenrohr eingefüllte Trimethylaminoxid wurde in etwa 10 ml Wasser gelöst. Sonst wurde wie bei Versuch 65 verfahren. Das Bombenrohr wurde am HV abgeschmolzen und zwei Tage stehen gelassen. Unter dem hohen Phosphindruck bildete sich ein Phosphin-Gashydrat. Die Reaktionslösung blieb farblos, eine Reaktion konnte nicht beobachtet werden.

Trimethylaminoxid: $0.82 \text{ g} = 10.92 \text{ mMol ON}(\text{CH}_3)_3$

Phosphin: $p = 180 \text{ mm Hg}, \quad v = 3756 \text{ ml}, \quad T = 295^\circ\text{K}$
 $\text{PH}_3 = 36.73 \text{ mMol}$

Rückbestimmung von Phosphin:

$p = 180 \text{ mm Hg}, \quad v = 3756 \text{ ml}, \quad T = 295^\circ\text{K}$
 $\text{PH}_3 = 36.73 \text{ mMol}$

Das eingesetzte Phosphin konnte quantitativ zurückgewonnen werden. Trimethylamin war im wässrigen Destillat nicht nachzuweisen.

Ergebnis: Phosphin wird auch in wässriger Lösung durch Trimethylaminoxid bis Raumtemperatur nicht oxydiert. Die Durchführung der Reaktion führte zu keinem anderen Ergebnis als bei Abwesenheit eines Lösungsmittels.

Versuch 67: Umsetzung von Phosphin mit Pyridin-N-oxyd

Pyridin-N-oxyd wurde in ein Bombenrohr eingefüllt und in Methylenchlorid gelöst. Nach Einkondensieren eines grossen Überschusses an Phosphin und Abschmelzen am HV wurde das Bombenrohr in einem Kühlbad von -95°C aufgetaut und langsam auf -78°C erwärmt. Es war keine Reaktion zu beobachten. Bei schrittweisem Erwärmen auf Raumtemperatur blieb die Lösung klar und farblos.

Pyridin-N-oxyd: $2.84 \text{ g} = 29.87 \text{ mMol C}_5\text{H}_5\text{NO}$

Phosphin: $p = 196 \text{ mm Hg}, \quad v = 3756 \text{ ml}, \quad T = 294^\circ\text{K}$
 $\text{PH}_3 = 40.13 \text{ mMol}$

Rückbestimmung von Phosphin:

$p = 196 \text{ mm Hg}, \quad v = 3756 \text{ ml}, \quad T = 294^\circ\text{K}$
 $\text{PH}_3 = 40.13 \text{ mMol}$

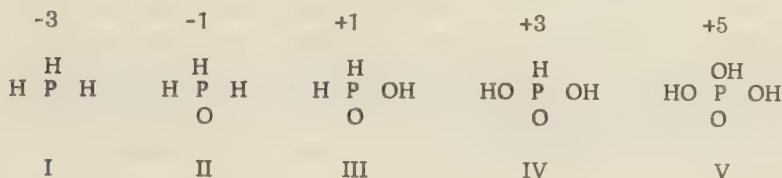
Phosphin konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

Ergebnis: Phosphin wurde durch Pyridin-N-oxyd in Methylenchlorid nicht oxydiert.

Zusammenfassung

I. Das Phosphinoxyd

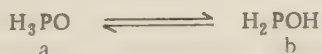
Einen Wegweiser in das Gebiet der Phosphorchemie bildet die Oxydationsstufenreihe des Phosphors. Aus dieser Reihe



sind heute bis auf das Phosphinoxyd II alle Verbindungen bekannt. Die Verbindungen mit mehr als einem Sauerstoffatom im Molekül stellen die Klasse der Sauerstoffsäuren des Phosphors dar. Die Zahl ihrer Säurefunktionen entspricht der Anzahl der freien OH-Gruppen am zentralen Phosphoratom. Wie aus den obigen Strukturen ersichtlich ist, stellt demnach die Unterphosphorige Säure III eine einbasige, die Phosphorige Säure IV eine zweibasige und die Phosphorsäure V eine dreibasige Säure dar. Das Phosphinoxyd II müsste hiernach neutral reagieren.

Die Anzahl der Säurefunktionen bleibt also immer um eine Einheit hinter der Zahl der im Molekül enthaltenen Sauerstoffatome zurück. Der Grund dafür ist darin zu suchen, dass freie OH-Gruppen an einem III-bindigen Phosphoratom nicht stabil sind. Eine Erhöhung der Zahl der Säurefunktionen der Verbindungen II, III und IV ist aber nur durch Übergang in die III-bindige Form möglich (Wanderung eines Protons vom Phosphor zum Sauerstoff). Das tautomere Gleichgewicht zwischen der III- und der IV-bindigen Form ist zwar vorhanden, liegt aber, wie durch physikalisch-chemische Untersuchungen an der Unterphosphorigen Säure gezeigt werden konnte, ganz auf der Seite der IV-bindigen Form.

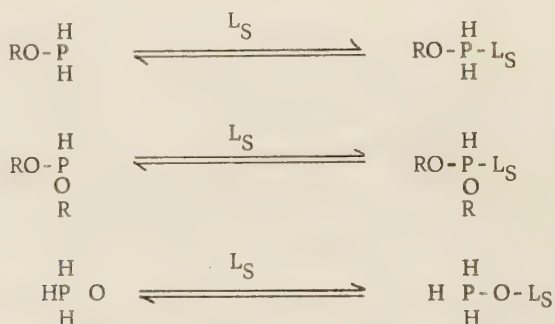
Für das Phosphinoxyd PH_3O ist demnach trotz des tautomeren Gleichgewichts



die neutrale, IV-bindige Struktur a zu erwarten. Die zum Hydroxylamin homologe Form b des Phosphinoxyds existiert frei nicht. Möglichkeiten, diese Form zu erhalten, bestehen darin, die Umlagerungsmöglichkeit zu blockieren, d.h. den Wasserstoff durch organische Reste R zu ersetzen, die keine Tendenz zur Wanderung besitzen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit modernen präparativen Methoden in das Gebiet des Phosphinoxids H_3PO , sowohl der IV-bindigen wie der III-bindigen Form und der zugehörigen organischen Derivate einzudringen und weiterhin eine Ausweitung auf die III-bindige Form der Unterphosphorigen Säure H_3PO_2 vorzunehmen, deren Ester noch nicht bekannt sind.

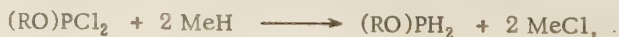
Als interessante Reaktionsweise dieser Verbindungen lässt sich eine Säure-Basen-Reaktion erwarten. Die Säure-Basen-Reaktion kann dabei auf die freien Elektronenpaare der III-bindigen Formen $(\text{RO})\text{PH}_2$ und $(\text{RO})_2\text{PH}$ und auf den semipolar gebundenen Sauerstoff der IV-bindigen Form H_3PO zurückgeführt werden. In beiden Fällen lagert sich eine Lewis-Säure L_S an unter Bildung entsprechender Additionsverbindungen:



II. Reduktion von Phosphor-Halogen-Verbindungen mit Metallhydriden

Als erfolgversprechende Methoden zur Bildung von Element-Wasserstoff-Bindungen boten sich an: die Umsetzung entsprechender Elementhalogenide mit einfachen oder komplexen Metallhydriden, die Umsetzung von Elementalkoholaten mit Diboran und die Umsetzung von Element-Alkyl-Verbindungen mit Lithiumalanat. Da die letzte Möglichkeit auf die Elemente der linken Hälfte des Periodensystems beschränkt ist und Diboran mit den RO-Verbindungen des Phosphors im Gegensatz zum Arsen nicht mehr reagiert, blieb zur Darstellung des Phosphinoxids und seiner Derivate nur die erste Reaktionsmöglichkeit, die Umsetzung entsprechender Halogenide mit Metallhydriden.

Eine Untersuchung der Reaktion von Methoxy-phosphor-dichlorid $(\text{CH}_3\text{O})\text{PCl}_2$ mit Lithiumalanat ergab, dass die Reduktion nicht auf der Stufe des Methoxy-phosphins stehen bleibt:



sondern dass neben der Hydrierung der Phosphor-Chlor-Bindung auch eine Hydrierung der Phosphor-Sauerstoff-Bindung erfolgt. Dieselben Ergebnisse werden bei der Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid mit Lithiumalanat erhalten. Das ganze Molekül wird demnach zum Phosphin PH_3 reduziert:

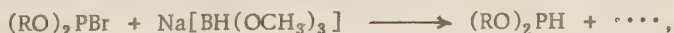


Die Totalhydrierung tritt selbst bei -110°C ein. Eine Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses der Lithiumalanatzugabe hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktion. Die Phosphinausbeute ist in beiden Fällen eine Funktion des stöchiometrischen Verhältnisses der Lithiumalanatzugabe und wird bei $(\text{RO})\text{PCl}_2 : \text{MeH} = 1 : 3$ bzw. $\text{OPCl}_3 : \text{MeH} = 1 : 5$ maximal. Eine quantitative Ausbeute an Phosphin lässt sich allerdings nicht erreichen, was auf eine Nebenreaktion zurückzuführen ist, die unter Wasserstoffentwicklung und Bildung phosphorhaltiger Körper im Rückstand abläuft [†]).

Eine Unterdrückung der Bildung von Phosphin ist nur dann zu erwarten, wenn die Phosphor-Halogen-Bindung gegenüber Lithiumalanat bedeutend reaktionsfähiger ist als die Phosphor-Sauerstoff-Bindung. Beim Molverhältnis $\text{OPX}_3 : \text{MeH} = 1 : 3$ sollte sich dann allein das Phosphinoxyd PH_3O bilden.

Der aus diesem Grunde gewählte Übergang vom Phosphor-oxy-chlorid zum Phosphor-oxy-bromid brachte allerdings nicht den gewünschten Erfolg, obwohl sich die Phosphor-Brom-Bindung gegenüber Metallhydriden als bedeutend reaktionsfähiger zeigte. Die Bildung von Phosphin in Abhängigkeit von der stöchiometrischen Zugabe von Lithiumalanat war relativ geringer, aber absolut immer noch zu hoch, um eine Isolierung von Phosphinoxyd zu ermöglichen.

Die Einwirkung des milderer Hydrierungsmittels Natriumtrimethoxyboranat auf die entsprechenden Bromide $(\text{RO})\text{PBr}_2$, $(\text{RO})_2\text{PBr}$ und PBr_3 führte nicht zur Bildung einer Phosphor-Wasserstoff-Bindung



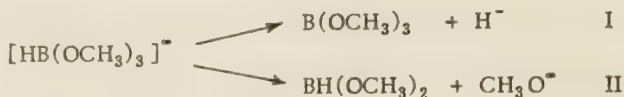
sondern es entstanden die entsprechenden Methylester der Phosphorigen Säure: $(\text{RO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)$, $(\text{RO})\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ und $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$.

Hierzu lässt sich folgendes anführen: Die Substitutionsreaktionen an Halogeniden mittels komplexer Metallhydride erfolgen nach dem $\text{S}_{\text{N}}2$ - Mechanismus. Man kann annehmen, dass sich das Anion des komplexen Hydrids während

[†]) Vgl. dazu die Umsetzung von Phosphor(III)-halogeniden mit Lithiumalanat.

Diplomarbeit G. Müller-Schiedmayer, München 1958.

der Substitution in ein negatives Hydridanion (H^-) und einen neutralen Rest spaltet. Den eigentlichen Substitutionsschritt führt dann das kleine Hydridanion aus. Im Falle des Trimethoxyboranats liegt das nucleophile Teilchen im Anionenkomplex $[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]^-$ vor. Für die Dissoziation dieses Teilchens ergeben sich wegen der Verschiedenheit der Komplex-Liganden zwei Möglichkeiten:



Auf Grund der Bildung von Methylestern anstelle der Wasserstoffverbindungen muss angenommen werden, dass die Reaktion über die Methylierungen verläuft. Die Dissoziation des Anionenkomplexes muss demnach nach II erfolgen.

III. Die BH_3 -Addukte der Oxyphosphine $(\text{RO})_n\text{PH}_3-n$ und des Phosphinoxyds OPH_3

Zur Bildung von Element-Wasserstoff-Bindungen ist auch das mildere Hydrierungsmittel Lithiumboranat geeignet. Die Besonderheit im Falle des Lithiumboranats besteht darin, dass hier bei der Reaktion nach



gleichzeitig BH_3 frei wird, das sich seinerseits nicht mehr an der Hydrierungsreaktion beteiligt. Stellt die intermediär erzeugte Wasserstoffverbindung eine genügend starke Lewis-Base dar, so tritt eine Säure-Basen-Reaktion mit der Lewis-Säure BH_3 ein, und man erhält anstelle der freien Verbindung das entsprechende BH_3 -Addukt.

Die Abstufung der Reduktionskraft vom Lithiumalanat zum Lithiumboranat hin erlaubt bei den Verbindungen $(\text{RO})\text{PCl}_2$ und $(\text{RO})_2\text{PCl}$ eine selektive Hydrierung der Phosphor-Halogen-Bindung. Die Umsetzung der Chloride mit Lithiumboranat führt nach



zu den BH_3 -Additionsprodukten der Oxyphosphine $(\text{RO})\text{PH}_2$ und $(\text{RO})_2\text{PH}$, die auf Grund ihres freien Elektronenpaars Lewis-Basen darstellen und mit BH_3 eine Säure-Basen-Reaktion eingehen.

Diese Reaktion wurde auf mehrere Chloride ausgedehnt, um einen möglichst weiten Überblick über diese Verbindungsklasse zu erhalten.

Dabei werden folgende Verbindungen hergestellt:

	Struktur	Schmp.	Sdp.
Methoxyphosphin-borin	$(\text{CH}_3\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	-36°	$\sim +85^\circ$
Äthoxyphosphin-borin	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$	-29°	
Diäthoxyphosphin-borin	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	-53°	$\sim 130-140^\circ$
Glykolphosphin-borin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{O} \quad \text{PH} \cdot \text{BH}_3 \end{array}$	$+1^\circ$	
Diphenoxyphosphin-borin	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	$+47^\circ$	
Brenzcatechinophosphin-borin	 $\text{PH} \cdot \text{BH}_3$	$\sim +30^\circ$	

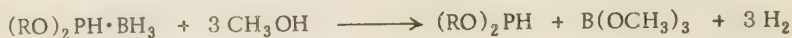
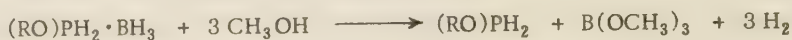
Die Dampfdruckkurven und die Siedepunkte der Flüssigkeiten waren wegen der thermischen Instabilität (Wasserstoffabspaltung) nicht oder nur ungenau bestimmbar.

In allen Verbindungen weist das zentrale Phosphoratom eine sp^3 -Konfiguration auf, wonach eine annähernd tetraedrische Struktur zu erwarten ist. In den obigen Ringverbindungen ist der Fünfring des Glykolphosphin-borins bei tetraedrischer Struktur des Phosphoratoms spannungsfrei. Die Ringspannung, welche im Brenzcatechino-phosphin-borin auftreten muss, führt zu einer Abnahme der Stabilität. Beim Phenoxyphosphin-borin macht sich der negative Einfluss der Phenoxygruppe auf die Stabilität des Addukts, d.h. auf die Basizität des Phosphoratoms bemerkbar. Dieser Einfluss ist beim Diphenoxyphosphin-borin nicht mehr spürbar.

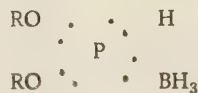
Ein Vergleich des Schmelzpunktes von Methoxyphosphin-borin mit dem des elementhomologen O-Methyl-hydroxylamin-borins ergibt eine Abnahme vom Stickstoff- zum Phosphorderivat hin. Dies steht im Einklang mit der Abnahme der Schmelzpunkte anderer Phosphorverbindungen gegenüber den homologen Stickstoffderivaten:

	$(\text{RO})\text{EH}_2 \cdot \text{BH}_3$	$(\text{CH}_3)\text{EH}_2 \cdot \text{BH}_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{EH}_2$
N	$+55^\circ$	$+54.0^\circ$	-6°
P	-36°	-49.3°	-57°

Die Zersetzung der Oxyphosphin-borine mit Methanol bzw. mit methanolischer HCl bei Raumtemperatur oder bei 100° im Bombenrohr nach



liefert mit dem aufgefundenen Verhältnis $\text{B} : \text{H}_2 = 1 : 3$ einen Beweis für die Struktur eines BH_3 -Addukts:

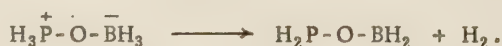


Die Grundkörper $(\text{RO})\text{PH}_2$ und $(\text{RO})_2\text{PH}$ konnten dabei wegen Methanolyse und Disproportionierung nicht erhalten werden.

Die Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 3 läuft nach folgender Gleichung ab:



Das Addukt von BH_3 an Phosphinoxyd ist allerdings nur bei -100° haltbar und zersetzt sich bei Temperaturen um -85° schnell unter Wasserstoffabspaltung nach



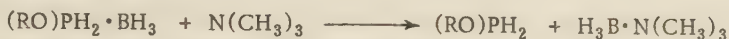
Die Verbindung $(\text{H}_2\text{P-O-BH}_2)_x$ stellt eine zähe, polymere Substanz dar.

Durch Umsetzung eines Unterschusses von Lithiumboranat mit Phosphor-oxy-chlorid konnte eine chemische Stütze dafür geliefert werden, dass Lithiumboranat in ätherischer Lösung bestimmter Konzentration als Autokomplex $\text{Li}[\text{Li}(\text{BH}_4)_2]$ vorliegt. Und zwar ergibt sich dies als Erklärung der Tatsache, dass bei Anwendung einer geringen Menge Lithiumboranat der entwickelte Wasserstoff und das gefundene BH_3 im Verhältnis 1 : 1 auftreten, aber nur der halben mMol-Zahl des eingesetzten Lithiumboranats entsprechen.

IV. Die freien Oxyphosphine $(\text{RO})_n\text{PH}_3-n$

Durch Einwirkung einer stärkeren Lewis-Base auf das 'Salz' einer Lewis-Säure und Lewis-Base kann die schwächere Lewis-Base aus dem Addukt verdrängt werden.

Bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Methoxy- bzw. Äthoxyphosphin-borin tritt eine Verdrängungsreaktion nach



ein. Der Trimethylaminverbrauch entspricht der Gleichung und ist gleich der Molmenge des isolierten N-Trimethyl-borazans.

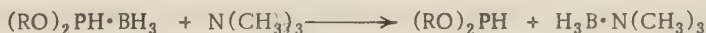
Das dabei entstehende Methoxy- bzw. Äthoxy-phosphin ist jedoch schon bei -10°C nicht mehr stabil, sondern geht unter Alkoholabspaltung eine Kondensationsreaktion ein, die zu polymerem Phosphor(I)wasserstoff $(\text{PH})_x$ führt.



Die nach der Gleichung geforderten Mengen Alkohol konnten isoliert und anhand ihrer Dampfdruckkurven identifiziert werden.

Damit lässt sich allgemein sagen, dass die elementhomologen Verbindungen des Hydroxylamins oder seiner O-Alkylderivate im Falle des Phosphors nicht stabil sind. Die Monoxy-phosphine $(\text{RO})\text{PH}_2$ gehen unter Abspaltung von Alkohol in polymeren Phosphorwasserstoff $(\text{PH})_x$ über.

Die Dioxy-phosphine lassen sich aus ihren Addukten mit Diboran durch Trimethylamin nicht freisetzen. Eine Verdrängungsreaktion

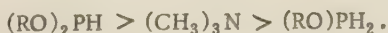


tritt also nicht ein; vielmehr wird das eingesetzte Trimethylamin quantitativ zurückgewonnen.

V. Die Stabilität der Oxyphosphin-borine $(\text{RO})_n\text{PH}_3 - n \cdot \text{BH}_3$

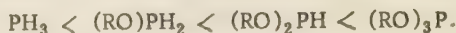
Aus den chemischen Eigenschaften und den Ergebnissen der mit Trimethylamin und Bortrifluorid durchgeführten Verdrängungsreaktionen ergibt sich ein qualitativer Überblick über die relative Stabilität der BH_3 -Addukte $(\text{RO})_n\text{PH}_3 - n \cdot \text{BH}_3$. Da die Stabilität von der 'Basizität' der Lewis-Base abhängt, lässt sich die 'Basizität' von $(\text{RO})\text{PH}_2$ und $(\text{RO})_2\text{PH}$ mit anderen Lewis-Basen vergleichen.

a) Die Basizität von Trimethylamin gegenüber BH_3 liegt zwischen der von $(\text{RO})_2\text{PH}$ und $(\text{RO})\text{PH}_2$



Dabei liegt die Basizität von $(\text{RO})_2\text{PH}$ in der Grössenordnung von Trimethylphosphin.

- b) Werden im Molekül von PH_3 Wasserstoff-Atome durch RO-Gruppen ersetzt, so nimmt die Basizität der entstandenen Lewis-Base mit der Anzahl der RO-Gruppen zu:



- c) BH_3 ist gegenüber den Oxyphosphinen eine stärkere Lewis-Säure als BF_3 :



Zur Erklärung der Stabilität der BH_3 -Addukte der Oxy-phosphine und der Abstufung zwischen $(\text{RO})\text{PH}_2$ und $(\text{RO})_2\text{PH}$ wird eine $d\pi-p\pi$ -Bindung zwischen den nicht an Bindungen beteiligten p-Elektronen des Sauerstoffs und den freien d-Zuständen des Phosphoratoms angenommen. Die dadurch bewirkte Erhöhung der Elektronendichte am Phosphor bewirkt eine Zunahme der Stabilität der Lewis-Säure-Addukte. Zusätzlich zu dieser Bindung muss zur Erklärung der höheren 'Acidität' von BH_3 gegenüber BF_3 eine 'dative bond' zwischen den d-Zuständen am Phosphor und den B-H-Hydridbindungen angenommen werden.

VI. Lewisäure-Addukte von Phosphor-oxy-Verbindungen

Phosphor-oxy-Verbindungen der allgemeinen Form X_3PO können als Derivate des Phosphinoxyds angesehen werden. Ihre Basenstärke gegenüber Lewis-Säuren hängt ab von der Polarität des semipolar gebundenen Sauerstoffatoms:



Die mesomere Struktur II wird dabei umso stärker auftreten, je grösser die Elektronendichte am Phosphor ist, d.h. je elektropositiver die Substituenten X sind.

Lewis-Säure-Addukte an Phosphor-oxy-chlorid sind sehr wenig stabil. Es gelang uns, ein Addukt von Bortrifluorid an Phosphor-oxy-chlorid darzustellen, das aber bei Raumtemperatur nur im Bombenrohr unter einem entsprechenden BF_3 -Druck stabil war. Die Umsetzung von Phosphor-oxy-chlorid mit Bortrifluorid folgt der Gleichung



Das Molverhältnis zwischen eingesetztem Phosphor-oxy-chlorid und verbrauchtem Bortrifluorid war, wie die Gleichung fordert, 1 : 1.

Zwischen dem BF_3 -Zersetzungsdruck p und der absoluten Temperatur ergibt sich eine Abhängigkeit nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung $\log p = -A/T + B$. Aus den gemessenen Werten errechnen sich die Konstanten $A = 3037.7$ und $B = 12.774$:

$$\log p = -\frac{3037.7}{T} + 12.774$$

Ein Additionsprodukt von BH_3 an Phosphor-oxy-chlorid war bei -70° nicht zu erhalten. Das eingesetzte Diboran konnte quantitativ bei der entsprechenden Reaktionstemperatur wieder gewonnen werden.

In gleicher Weise wie im Falle des Phosphoroxychlorids konnte ein Bortrifluorid-Addukt des Phenylphosphor-dichlorids dargestellt werden. Es ist ebenfalls sehr wenig stabil und nur unter einem entsprechenden BF_3 -Druck im Bombenrohr zu halten. Die Umsetzung folgte der Gleichung



Das Verhältnis zwischen eingesetztem Phenyl-phosphor-oxy-dichlorid und Bortrifluorid war, wie die Gleichung fordert, 1 : 1.

Der BF_3 -Zersetzungsdruck folgt der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung und ergibt ein lineares Verhältnis zwischen $\log p$ und $1/T$.

Aus den gemessenen Werten errechnen sich die Konstanten $A = 4433.5$ und $B = 19.309$:

$$\log p = -\frac{4433.5}{T} + 19.309$$

Aus dem Vergleich der beiden Gleichungen des Zersetzungsdrucks folgt, dass das BF_3 -Addukt des Phenyl-phosphor-oxy-dichlorids noch weniger stabil als das des Phosphor-oxy-chlorids ist.

Literaturübersicht

- 1) J.L. Gay-Lussac u. L.J. Thenard, Bull.Soc.Philomath. 1(1808), 302.
H. Davy, Phil.Trans. 98(1808), 4.
H. Davy, Phil.Trans. 100(1810), 231.
H. Davy, Phil. Trans. 101(1811), 1.
- 2) P. Gengembre, Mem.Acad. 10(1785), 651.
R. Kirwan, Phil.Trans. 76(1786), 11.
- 3) B.G. le Sage, Mem.Acad. (1777), 321.
- 4) P. Thenard, Ann.Chim.Phys.(3) 14(1815), 5.
P. Thenard, Ann. 55(1845), 27.
- 5) G.M. Kosolapoff, Organo-Phosphorus Compounds, J. Wiley and Son
New York 1950.
- 6) A. Stock, W. Böttcher u. W. Langer, Ber. 42(1909), 2839, 2847, 2853.
- 7) R. Schenk, Ber. 36(1903), 991.
R. Schenk, Ber. 86(1903), 4302.
- 8) Dulong, Ann.Chim.Phys. 2(1816), 141.
- 9) H. Rose, Pogg. 9(1827), 225, 361; 12(1828), 288; 58(1843), 301.
- 10) A. Hofmann, Ber. 4(1871), 605.
- 11) W. Köhler, Ber. 13(1880), 463.
- 12) W. Köhler u. A. Michaelis, Ber. 10(1877), 807.
- 13) R.H. William u. L. A. Hamilton, J.Chem.Soc. 74(1952), 3418.
- 14) B.B. Houni u. B.C. Saunders, J.Chem.Soc. (1957), 2413.
- 15) L. Anschutz et al., Ann. 454(1927), 71.
- 16) W. A. Jenkins Jr. u. D.M. Yost, J.Chem.Phys. 20(1952), 538.
- 17) R.O. Griffith, A. McKeown u. R.P. Taylor, Trans.Farady Soc.
36(1940), 752.
R.O. Griffith u. A. McKeown, Trans.Farady Soc. 30(1934), 530.
A. D. Mitchell, J.Chem.Soc. 117(1920), 1322.
B. D. Steele, J.Chem.Soc. 91(1908), 1641.
B. D. Steele, J.Chem.Soc. 92(1908), 1659.
- 18) P. Nylen, Z.anorg.allg.Chem., 230(1937), 385.
- 19) E. Wiberg, Z.phys.Chem. A 143(1929), 105, 117.
- 20) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Stickstoff Teil 4
S. 857, Verlag Chemie 1930.
- 21) E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter u. Co.
Berlin 1958.
- 22) A. Meuwisen u. H. Gebhardt, Ber. 69(1936), 937.
- 23) T. Sandmeyer, Ber. 19(1886), 859.
- 24) A. B. Burg u. R.J. Wagner, J.Am.Chem.Soc. 75(1953), 3872.
- 25) E. Wiberg und H. Nöth, Z.f.Naturf. 12b(1957), 125.

- 26) E. Gamble u. T. Gilmont, *J. Am. Chem. Soc.* 62(1940), 717.
- 27) E. Wiberg u. H. Bolz, *Ber.* 73(1940), 209.
- 28) F. G. A. Stone u. A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* 76(1954), 386.
- 29) A. B. Burg u. L. R. Grant, Abstracts of Papers Presented of the 132 nd Meeting of the Am. Chem. Soc., 255.
- 30) H. J. Emeleus u. R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (1953), 1565.
- 31) A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* 79(1957), 4242.
- 32) R. W. Parry u. T. C. Bissot, *J. Am. Chem. Soc.* 78(1955), 1524.
- 33) A. B. Burg u. G. Brenca, *J. Am. Chem. Soc.* 80(1958), 3198.
- 34) M. Martin, Dissertation München Januar 1959.
- 35) T. C. Bissot, D. H. Campbell u. R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* 80(1958), 1868.
- 36) T. C. Bissot, D. H. Campbell u. R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* 80(1958), 1549.
- 37) van Wazer, Phosphorus and its Compounds, Interscience Publishers New York 1958.
- 38) W. Kuchen u. H. Buchwald, *Ang. Chem.* 68(1956), 791.
- 39) Th. Weil, B. Prijs u. H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* 1(1952), 616.
- 40) R. Hovart u. A. Fürst, *J. Am. Chem. Soc.* 74, (1952), 562.
- 41) N. L. Paddock, *Nature* 167(1951), 1070.
- 42) K. Mödritzer, Dissertation München 1955.
- 43) P. Karrer u. E. Jander, *Helv. Chim. Acta* 35(1952), 1536.
- 44) L. D. Freedmann u. G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.* 74(1952), 3414.
- 45) Fr. Hein, K. Issleib u. H. Rabold, *Z. anorg. allg. Chemie* 287(1956), 208.
- 46) H. C. Brown, H. J. Schlesinger, J. Sheft u. J. A. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* 75(1953), 192, 205.
- 47) H. C. Brown u. E. Mead, *J. Am. Chem. Soc.* 75(1953), 6363.
- 48) W. A. G. Graham u. F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 3(1956), 164.
- 49) W. A. G. Graham u. F. G. A. Stone, *Chem. and Industry* (1956), 319.
- 50) G. Müller-Schiedmayer, Diplomarbeit München 1958.
- 51) D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel u. L. E. Sutton *J. Chem. Soc.* (1954), 332.
- 52) Slater, *Phys. Review* 36(1930), 57.
- 53) J. R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 78(1956), 5709.
- 54) H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* 21(1953), 238.
- 55) H. H. Jaffe, *J. phys. Chem.* 58(1954), 185.
- 56) B. B. Haunt u. B. C. Saunders, *J. Chem. Soc.* (1957), 2413.
- 57) R. H. William u. L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* 74(1952), 5418.
- 58) H. F. Newthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 80(1958), 3480.
- 59) P. Nylen, *Tidsskr. Kjemi Bergves.* 18(1938), 43.
- 60) P. Nylen, *Z. anorg. allg. Chemie* 246(1941), 227.
- 61) A. B. Burg u. W. E. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* 73(1951), 4591.
- 62) A. V. Topchiev u. Y. M. Paushkin, *Nettanyoe Khozgaistro (Oil Economy)* 25(1947), 54.
- 63) idem.

- 64) Gustavson, Ber. 4(1871), 975.
- 65) G. Odde u. M. Tealdi, Gazz.chim.ital. 33(1903), 427.
- 66) A. B. Burg und M. K. Ross, J. Am. Chem. Soc. 65(1943), 1637.
- 67) H. W. Melville u. H. L. Roxburgh, J. Chem. Phys. 2(1934), 739.
M. Trautz u. W. Gabler, Z. anorg. allg. Chemie 180(1929), 321.
H. W. Melville u. H. L. Roxburgh, J. Chem. Soc. (1934), 264.
- 68) H. J. van de Stadt, Z. phys. Chem. 12(1893), 322.
J. N. Bushmakín, A. A. Wedenskij u. A. V. Forst, J. Gen. Chem. U.S.S.R. 2(1932), 415.
- 69) F. Ramirez u. A. Aguiar, Abstracts of Papers 134 th Meeting of the American Chemical Society Sept. 1958 Nr. 106.
- 70) R. E. Weston, J. Am. Chem. Soc. 76(1954), 1027.
- 71) H. v. Stackelberg, Naturwissenschaften 36(1949), 327.
H. v. Stackelberg u. M. R. Müller, Z. Elektrochem. 58(1954), 25.

Lebenslauf

- Geboren:** 30. Mai 1933 in Landshut /Bayern.
- Eltern:** Rudolf Müller, Helfer in Steuersachen, und Ehefrau Wilhelmine geb. Lummel.
- Schulbesuch:** Eintritt in die St.Nikola-Volksschule in Landshut: Ostern 1939. Nach vier Klassen Volksschule Übertritt in das Humanistische Gymnasium Landshut: Herbst 1943. Abschluss des Humanistischen Gymnasiums mit der Reifeprüfung: Juli 1952.
- Hochschulstudium:** Immatrikulation für das Fach Chemie an der Universität München im Wintersemester 1952/53. Nach Studium an der Universität Wien und Hochschule Bamberg Ablegung des Diplomchemiker-Vorexamens am 26.Juni 1955 an der Universität München. Nach Ablegung des Diplomchemiker-Hauptexamens am 14.Dez. 1956 Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E. Wiberg am Institut für Anorganische Chemie der Universität München.
- Verehelichung:** August 1957 mit Maria Pohl.

Günther Müller

